

Die Umsetzung mono-
und disubstituierter Acetylene
mit Palladiumchlorid
und seinem Bisbenzonitrilkomplex

HANNS-JÜRGEN NEUGEBAUER

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026



Dissertationsdruck Franz Frank, München 23,
Werneckstraße 27, Tel. 34 36 51

Die Umsetzung mono- und disubstituierter Acetylene mit
Palladiumchlorid und seinem Bisbenzonitrilkomplex

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt

von

Hanns-Jürgen Neugebauer

aus

Dessau

1965

1. Berichterstatter Prof. Dr. R. Hüttel

2. Berichterstatter Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung 28. 7. 1965

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom November 1961 bis Dezember 1964 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Hüttel,

meinem sehr verehrten Lehrer, möchte ich für seine freundlichen Ratschläge und stete Hilfsbereitschaft bei der Durchführung meiner Arbeit, sowie für die gewährte finanzielle Unterstützung recht herzlich danken. Die Zeit, die ich in seinem Arbeitskreis verbringen durfte, war für mich sehr lehrreich und hat mir viel Freude bereitet.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen,

dem Direktor des Institutes, danke ich für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis

<u>ALLGEMEINER TEIL</u>	Seite
Einführung	1
Unsere Versuchsergebnisse und ihre Diskussion	8
Umsetzungen von Propargylalkohol und Butindiol mit Bis-benzonitril-palladiumchlorid	8
Umsetzungen von Phenylacetylen mit Bis-benzonitril- palladiumchlorid bzw. Palladiumchlorid	10
Umsetzungen von Diphenylacetylen mit Bis-benzonitril- palladiumchlorid	13
Zusammenfassung	23
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	24
Umsetzungen mit Propargylalkohol	25
Umsetzungen mit Butindiol	29
Umsetzungen mit Phenylacetylen	31
Umsetzungen mit Diphenylacetylen	35
Analysenmethode zur Bestimmung von Palladium und Chloridion in Komplexen	47
Literaturverzeichnis	48

ALLGEMEINER TEIL

Einführung

In seinen "Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen" berichtete F. C. Phillips (1) zum ersten Mal, daß beim Einleiten von Acetylen in eine wässrige Palladiumchlorid-Lösung eine rötlich - braune Fällung entsteht, die kein reduziertes Metall enthält. Beim Allylen (Methylacetylen) erhielt er eine ähnliche Fällung, die an der Luft unzersetzt aufbewahrt werden konnte.

Wenige Jahre später beobachteten H. Erdmann und P. Köthner (2) in ihren Untersuchungen über das Verhalten des Acetylens gegen Metallsalzlösungen bei wässriger Palladiumchlorid-Lösung schon in der Kälte sofort die Fällung eines hellbraunen, flockigen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlags. Gleichzeitig trat stechender Aldehydgeruch auf.

Im Jahre 1908 wiederholte O. Makowka (3) diesen Versuch und stellte bei genauerem Zusehen fest, daß Palladiumchlorid aus wässrigen Lösungen mit Acetylen quantitativ gefällt wird. Als Summenformel des Niederschlags gab er $\text{Pd}_4\text{H}_5\text{OCl}$ an, wobei bei mehreren Präparaten die Zusammensetzung von der Behandlung abhing, aber immer das Verhältnis $\text{C} : \text{Pd} = 4 : 1$ erhalten blieb. Die Bildung von Acetaldehyd konnte Makowka nicht bestätigen. Bei der Zersetzung der Alkalischmelze des Niederschlags mit Schwefelsäure trat charakteristischer Buttersäuregeruch auf. Makowka schloß daraus, daß eine C_4 -Kette als strukturelle Einheit vorhanden sei. Er hielt die Verbindung für Pallado-chlorbutyraldehyd von der Formel $\text{CH}_3\text{-CH-CCl-CHO}$ und nahm an, daß ein

Pd

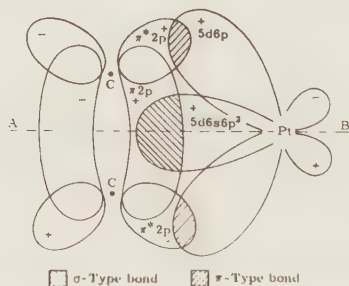
Palladium-Diacetylen mit Wasser und Chlorwasserstoff die beobachtete Additionsverbindung bilde.

Erst aus jüngster Zeit sind weitere Arbeiten über Palladiumkomplexe aus Acetylenverbindungen bekannt. Sie stammen aus den Laboratorien von L. Maletesta (4) in Italien und von A. T. Blomquist (5) in USA. Auch in unserem Arbeitskreis hat J. Kratzer (6) im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe Umsetzungen von Acetylen und substituierten Acetylenen mit Palladiumchlorid in 50-proz. Essigsäure und mit einer methanolischen Lösung von Na_2PdCl_4 durchgeführt.

Alle diese Autoren, deren Ergebnisse erst später ausführlich mitgeteilt werden sollen, kommen zu dem Schluß, daß mindestens ein Teil der von ihnen erhaltenen Verbindungen Komplexe des Palladiumchlorids mit Cyclobutadien (oder Cyclooctatetraen) darstellen. Das Problem des doppelt ungesättigten Vierringes hat in den letzten Jahren das besondere Interesse der organischen Chemiker gefunden. Erinnert sei nur an die experimentellen Arbeiten der Kreise um R. Criegee (7) und C. D. Nenitzescu (8), die ergänzt werden durch theoretische Überlegungen von H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel (9) auf Grund der MO-Theorie. Von den letztgenannten Autoren stammt bereits die Vermutung, daß es sich bei der erwähnten Substanz von O. Makowka (3) um

einen Cyclobutadien-Metall-Komplex gehandelt habe.

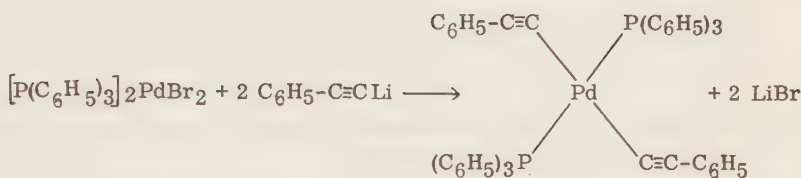
Die historische Entwicklung der Ansichten über die Bindungsverhältnisse in den Olefin-Metall-Komplexen braucht hier nicht dargestellt zu werden. Durch Anwendung der MO-Theorie gelingt es erst im Jahre 1951 M. J. S. Dewar (10), ein befriedigendes Bild zu entwickeln. Er spaltet die Olefin-Metall-Bindung in einen σ - und einen π -Bindungsanteil, wobei der σ -Anteil durch Überlappen von bindenden π -Orbitalen des Olefins mit freien Orbitalen des Metallatoms und der π -Anteil durch besetzte d-Zustände des Zentralatoms mit antibindenden Orbitalen kombiniert wird. Nach Überlegungen von J. Chatt (11) läßt sich diese Anschauung auch auf Platin-Olefin-Komplexe übertragen. Dabei kommt die σ -artige Bindung durch Überlappung eines unbesetzten Platin- dsp^2 -Hybridorbitals und dem bindenden π -Orbital des Olefins zustande, der π -Anteil resultiert zwischen einem besetzten dp -Orbital des Platins und unbesetzten antibindenden Orbitalen des Olefins. Die gleiche Darstellung gilt auch für die Palladium(II)- und Rhodium(I)-Komplexe, während für Silber- und Kupferkomplexe die σ -Bindung ein unbesetztes s- oder sp -Orbital des Metalls und die π -Bindung ein besetztes d-Orbital des Metallatoms einschließt (10).



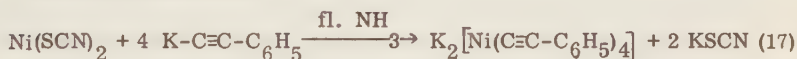
Zur Beurteilung unserer experimentellen Ergebnisse ist es zweckmäßig, zunächst einen Überblick über die in den letzten fünfzehn Jahren bekannt gewordenen Reaktionsmöglichkeiten von Acetylenen mit Metallen der Übergangselemente, vorzugsweise des Nickels, Palladiums und Platins, zu geben. Sie lassen sich bezüglich der Reaktionsprodukte in verschiedene Grundtypen einteilen (12):

- a. Verbindungen, die eine normale σ -Bindung zwischen dem Metall und dem Acetylen aufweisen, z. B. $(R' C \equiv C)_2 Me(PR_3)_2$.

So bilden Nickel (13), Palladium (14) und Platin (15) stabile Komplexe vom Typ $(PR_3)_2 Me(R' C \equiv C)_2$, in denen das Metall planare dsp^2 -Bindungen bildet. In diesen Komplexen ist die $-C \equiv C$ -Absorptionsbande im Infrarot bei 2100 cm^{-1} erhalten. Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt, indem man Grignard- oder Lithium-Verbindungen von Acetylenen mit komplexen Halogeniden reagieren läßt, z. B.



Im Arbeitskreis von R. Nast (16) wurden zahlreiche anionische Acetylid-Komplexe hergestellt, indem man Alkaliacetylid mit einem löslichen Metallsalz (z. B. Thiocyanat oder Nitrat) in flüssigem Ammoniak umsetzte, z. B.

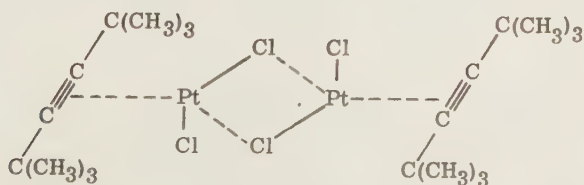


Diese Komplexe sind unlöslich und sehr feuchtigkeitsempfindlich.

- b. Hierunter fallen Komplexe, meist von disubstituierten Acetylenen $\text{R-C}\equiv\text{C-R}$, in welchen die $\text{-C}\equiv\text{C-}$ -Bindung kaum verändert ist. Diese scheinen den Olefinkomplexen sehr ähnlich zu sein.

1953 wurde von J. Clatt (11) der Versuch unternommen, solche Komplexe von Platin mit Tolan und Dimethylacetylen nach verschiedenen Methoden darzustellen (18, 19, 20).

Später gelang es jedoch stabile Platinkomplexe des gewünschten Typs darzustellen (21, 22). Alle mit Erfolg verwendeten Acetylene haben der $\text{-C}\equiv\text{C-}$ -Bindung mindestens ein tertiäres C-Atom benachbart und werden entweder mit Na_2PtCl_4 in Äthanol oder in Aceton mit $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ umgesetzt. Die Ansichten über die Konstitution dieser Komplexe beruhen in erster Linie auf IR- und Raman-Untersuchungen. Die IR-Spektren zeigen eine Verschiebung der $\text{-C}\equiv\text{C-}$ -Bande um 200 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen. Da auch die Olefinkomplexe eine entsprechende Verschiebung der -C=C- -Bande aufweisen (11), kann man annehmen, daß die Acetylen-Platin-Komplexe den Olefinkomplexen ähnlich gebaut sind:

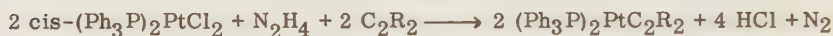


Von J. F. Tilney-Bassett (23) konnten Cyclopentadienyl-Nickel-Acetylen-Komplexe dargestellt werden. Bei der Umsetzung von

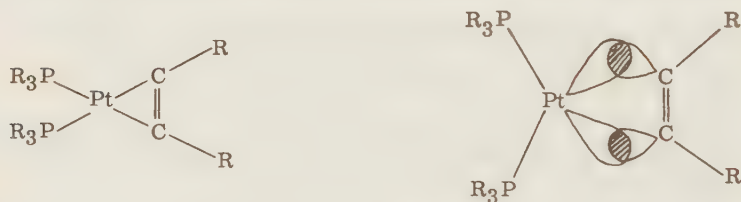
Dicyclopentadienyl-dinickel-dicarbonyl, $(C_5H_5NiCO)_2$, mit Tolan, Hexin-1, Hexin-3 und Phenylacetylen entstehen Komplexe der Formel $R-C\equiv C-R \cdot 2NiC_5H_5$, die bei der Oxydation den Acetylenrest wieder freigeben.

- c. Komplexe, bisher nur beim Platin dargestellt, in welchen das Acetylen sich wie ein Chelat-Ligand verhält.

Sie entstehen durch Reduktion von Bis-tert.phosphin-platin-chlorid in Gegenwart eines Acetylens (24):



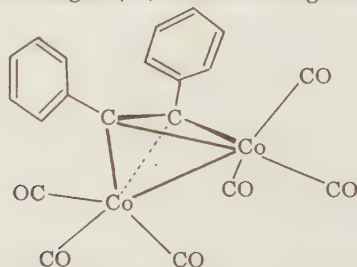
Die IR-Spektren dieser Komplexe haben eine starke Absorptionsbande bei 1700 cm^{-1} ; im Gebiet um 2000 cm^{-1} fehlt die $-C\equiv C-$ Bande. Ein Strukturvorschlag wird gemacht, in dem das Platin vier ebene dsp^2 -Bindungen ausbildet (24). Die Bindungen zum Kohlenstoff ergeben sich durch Überlappung mit zwei sp^2 -Orbitalen der cis-Äthylengruppe (12):



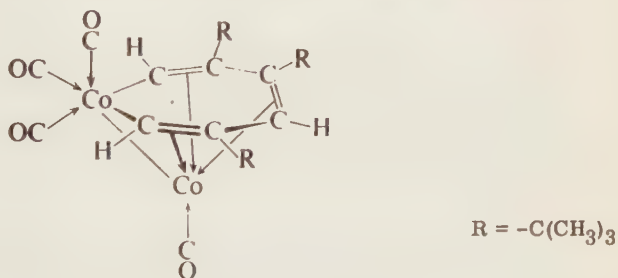
Sehr viele Acetylenverbindungen reagieren auf diese Weise und lassen sich gegenseitig je nach Stabilität der Komplexe austauschen.

- d. In diese Gruppe gehören die zahlreichen Verbindungen, die sich aus Acetylenen und Metallcarbonylen bilden.

Komplexe, die durch Ersatz zweier CO-Gruppen durch Acetylen entstehen, finden H. W. Sternberg (25) beim Dicobalt-octacarbonyl und J. F. Tilney-Bassett (26) beim Dicyclopentadienyl-dinickel-dicarbonyl. Röntgenuntersuchungen (27) führen zu folgendem Strukturvorschlag:



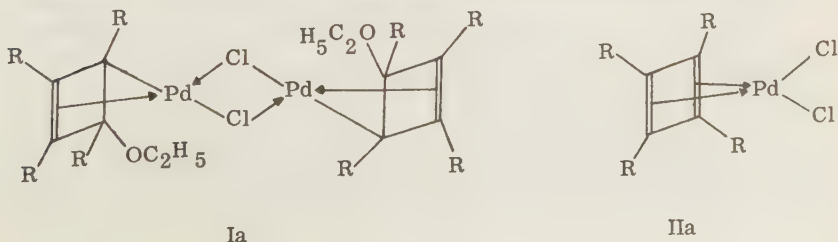
W. Hübel et al. (28) finden bei der Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Acetylenen bei 200 - 240° C eine Anzahl Eisencarbonyl-Verbindungen mit verschiedenem Kohlenoxydgehalt, in denen ein Cyclobutadienring vermutet wird. Die Komplexe werden als π -Verbindungen aufgefaßt und enthalten konjugierte Doppelbindungen. Es ist nicht möglich, die Acetylenverbindungen daraus zurückzugewinnen. Mit Tolan werden sechs verschiedene Verbindungen erhalten wie $\text{Fe}_2(\text{CO})_n(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_n$, ($n = 6, 7$) und $\text{Fe}(\text{CO})_n(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$, ($n = 3, 4$). Mit Phenylacetylen und Eisentetracarbonyl entstehen neben 1.2.4-Triphenylbenzol sieben verschiedene Eisenkomplex-Verbindungen (29) wie $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H})_n$, ($n = 2, 3, 5$) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H})_n$, ($n = 2, 3$). Im gleichen Arbeitskreis (30) gelingt die cyclische Trimerisierung von tert.-Butylacetylen über eine Kobaltcarbonyl-Verbindung an einem Kobalt-carbonyl-quecksilber-Katalysator. Die Autoren erhalten eine violette Substanz von der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_3$.



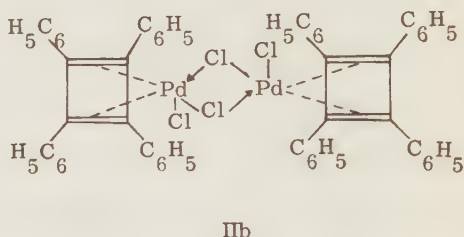
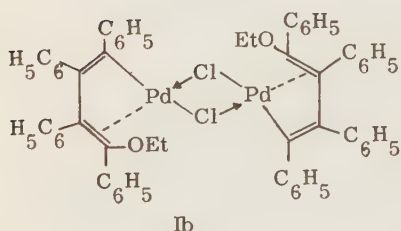
Beim vorsichtigen Abbau mit Brom oder bei der thermischen Zersetzung entsteht 1.2.4-Tri-tert. butylbenzol, als erstes präparativ dargestelltes Benzolderivat mit o-ständigen tert. Butylgruppen.

- e. Hierzu gehört die Bildung von Olefin- oder Cycloolefin-Komplexen.

L. Malatesta und Mitarbeiter (4) erhalten aus Tolan und Palladiumchlorid in alkoholischer Lösung eine Verbindung $[\text{Pd}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (Ia), die mit Halogenwasserstoffsäuren in eine Substanz $\text{Pd}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2\text{Cl}_2$ (IIa) übergeht. Für beide Stoffe nehmen die Autoren auf Grund der Produkte der hydrolytischen Zersetzung Cyclobutadienstrukturen an:



A. T. Blomquist und P. M. Maitlis (5) erhalten aus Tolan und Bis-benzonitril-palladiumchlorid ebenfalls zwei Komplexverbindungen der gleichen Summenformeln wie L. Malatesta, doch nehmen sie nur für die Substanz IIb eine Cyclo dienstruktur an, während die erste Substanz als offenes Dien (Ib) formuliert wird:



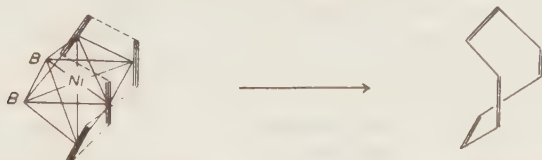
P. M. Maitlis und M. L. Games (31) erhalten den gleichen Komplex (Ib) auch aus Tolan und Na_2PdCl_4 in Äthanol, IIb durch Umsetzung von Ib mit Chlorwasserstoffsäure. L. M. Vallarino und G. Santarella (32), aus dem Arbeitskreis von L. Malatesta, haben sich den Formulierungen der amerikanischen Autoren angeschlossen, von denen aber Ib in neuester Zeit wieder fraglich geworden ist (33, 34); (vgl. S. 13).

F. Zingales (35) hat Phenyläthylacetylen in Methanol mit Palladiumchlorid zu zwei Komplexen $(\text{C}_{10}\text{H}_{10})_4\text{PdCl}$ und $(\text{C}_{10}\text{H}_{10})_4\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ umgesetzt. Im Gegensatz zur ersten Arbeit mit L. Malatesta (4) glaubt er aber jetzt, daß es sich bei beiden Stoffen um Komplexe des entsprechend substituierten Cyclooctatetraens handelt.

J. Kratzer (6) erhält beim Einleiten von Acetylen in eine essigsäure Lösung von Palladiumchlorid oder in eine Methanollösung von Na_2PdCl_4 zwei verschiedene Komplexe der ungefähren Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_2)_{2.5}\text{PdCl}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_2)_{3.5}\text{PdCl}_2$, aus Methylacetylen die Verbindungen $(\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{PdCl}_2$ und $(\text{C}_3\text{H}_4)_4\text{PdCl}_2$, aus Phenylacetylen zwei Substanzen der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_6\text{OHPdCl}$ und $(\text{C}_8\text{H}_6)_4\text{PdCl}$. Bei allen Ausgangsmaterialien ist der erstgenannte Komplex jeweils dunkel gefärbt und praktisch unlöslich, der zweite heller und etwas löslich. Es gelingt jedoch nicht die Substanzen zu reinigen oder gar kristallisiert zu erhalten, so daß die mitgeteilten Ergebnisse als vorläufig bezeichnet werden müssen. Auch J. Kratzer vermutet eine Beziehung seiner Verbindungen zum Cyclobutadien oder Cyclooctatetraen.

- f. In der letzten Gruppe werden katalytische Wirkungen von Metallverbindungen beschrieben, die zur Polymerisation, Oligomerisation und häufig zur Cyclisierung der Acetylene führen.

Besondere Erwähnung verdienen hier die Arbeiten von W. Reppe (36) über Cyclooctatetraen, das durch Tetramerisierung von Acetylen unter Druck an Nickelcyanid- oder Nickelrhodanid-Katalysatoren zugänglich ist. Einen näheren Einblick in den Mechanismus dieser Cyclooctatetraensynthese versucht eine Arbeit von G. N. Schrauzer (37) zu geben. Die Cyclooctatetraenbildung wird darauf zurückgeführt, daß das Acetylen als Ligand nur mäßig starke Koordinationskraft besitzt und die Stärke seines Ligandenfeldes nicht ausreicht, die Spins der beiden entkoppelten Elektronen im Ni-II-Ion zu paaren. Die Acetylenmoleküle werden zusammen mit den beiden anderen Liganden das Nickel-Ion bevorzugt in octaedrischer Anordnung umgeben. Für diesen Übergangskomplex, der vier Acetylenmoleküle in einer sterisch günstigen Position zur Cyclooctatetraen-Bildung enthält, wird die folgende Struktur angegeben:



Wenn eine Koordinationsstelle am Katalysator im Übergangszustand blockiert ist z. B. durch Triphenylphosphin, so tritt statt der Bildung von Cyclooctatetraen die von Benzol ein:



Eine Trimerisierung von Tolan zum Hexaphenylbenzol stellt auch A. T. Blomquist (5) in hydroxylfreien Lösungsmitteln mit katalytischen Mengen Bis-benzonitril-palladiumchlorid fest.

Viele mit Metallsalzen oder mit Metallkomplexen katalytisch ausgelöste Reaktionen der Acetylene führen zu Benzolderivaten und Linearpolymerisaten unterschiedlicher Molekülgröße (38-46). Diese Reaktionen werden auf Seite 9 - 13 ausführlicher besprochen.

H. W. Sternberg et al. (47) behandeln Nickeltetracarbonyl mit gesättigter, methanolischer Natriumhydroxyd-Lösung und schütteln diese Lösung sieben Tage mit Diphenylacetylen. Sie finden als Reaktionsprodukte 1.2.3.4-Tetraphenylbutadien und α -Phenyl-trans-zimtsäure. Es wird vermutet, daß die Dimerisierung über einen Nickelkomplex verläuft. H. Zeiss und Mitarbeiter (48, 49) finden, daß disubstituierte Acetylene an

Triphenylchrom in Tetrahydrofuran cyclisieren. So entstehen aus 2-Butin 1. 2. 3. 4-Tetramethylnaphtalin und Hexamethylbenzol, aus Diphenylacetylen 1. 2. 3. 4-Tetraphenylnaphtalin.

Unsere Versuchsergebnisse und ihre Diskussion

Bei Beginn unserer Versuche waren uns die Ergebnisse von L. Malatesta (4) bereits bekannt, desgleichen natürlich die von J. Kratzer (6). Unbekannt waren uns zunächst jedoch die Arbeiten von A. T. Blomquist und P. M. Maitlis (5). Unsere Hoffnung war, durch Ersatz des von J. Kratzer verwendeten Palladiumchlorids durch den in organischen Lösungsmitteln löslichen Bis-benzonitril-palladiumchlorid-Komplex kristallisierte und definierte Komplexverbindungen zu erzielen und diese einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen. Als Reaktionspartner haben wir je ein hydrophiles und ein hydrophobes mono- und disubstituiertes Alkin eingesetzt, nämlich

Propargylalkohol

Phenylacetylen

Butindiol

Diphenylacetylen

In einigen Versuchen haben wir jedoch auch Palladiumchlorid in 50-proz. Essigsäure verwendet.

In allen Fällen entstehen mehrere Komplexe, die aber bei den drei erstgenannten Substanzen trotz aller Bemühungen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Lediglich beim Tolan konnten wir Kristallisate erhalten. Leider sind uns amerikanische Autoren (5) und nach Abschluß unserer Versuche auch italienische Verfasser (32) mit ihren Veröffentlichungen zuvorgekommen. Unsere Ergebnisse bestätigen die bekannt gewordenen Resultate, gehen aber insofern darüber hinaus, als wir noch eine weitere kristallisierte und definierte Komplexverbindung aus unseren Ansätzen erhalten haben. Weiter unterscheiden sich manche unserer Reaktionen und Abbaumethoden von denen der amerikanischen und italienischen Autoren.

Umsetzungen von Propargylalkohol und Butindiol mit Bis-benzonitril-palladiumchlorid

Wir haben versucht in verschiedenen Lösungsmitteln definierte Komplexe aus Bis-benzonitril-palladiumchlorid und Propargylalkohol zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen sehr schwankt und vom Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer abhängig ist. Die erhaltenen Verbindungen muß man als Gemische von Komplexen verschiedener Zusammensetzung ansehen, deren Trennung und Reinigung infolge ihrer Schwerlöslichkeit unmöglich ist. Die Substanzen sind durchwegs hellbraun bis dunkelbraun gefärbt, sie haben keinen Schmelzpunkt, oberhalb 180°C erfolgt ein Zusammensintern unter Schwarzfärbung. Sie sind in organischen Lösungsmitteln und in Wasser praktisch unlöslich, in Formamid,

Dimethylformamid und Pyridin sind sie etwas löslich, zersetzen sich aber bald unter Palladiumabscheidung. Auch Alkalilaugen zerstören die Verbindungen. Ihre IR-Spektren weisen Banden bei 3400, 2900 und 1650 cm^{-1} auf.

Die Ansätze wurden im Molverhältnis Bis-benzonitril-palladiumchlorid zu Propargylalkohol wie 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4 gemacht. Dabei schwankt der Kohlenstoffgehalt der Produkte; je mehr Propargylalkohol in der Reaktionslösung vorhanden ist, um so höher ist auch der Kohlenstoffgehalt des ausfallenden Produktes. Wegen der Unbeständigkeit des Bis-benzonitril-palladiumchlorids in Lösung können auch Palladiumchloridanteile mit in den Niederschlag gelangen und das Analysenergebnis verfälschen. Auch der Versuch, die Substanzen in Dimethylformamid zu lösen und mit Wasser wieder auszufällen, um das als Verunreinigung vorhandene freie Palladiumchlorid an das Dimethylformamid komplex zu binden, gibt keine befriedigenden Ergebnisse. Doch fällt auf, daß die Palladiumgehalte der aus Dimethylformamid umgefällten Verbindungen meist niedriger als beim Ausgangsprodukt liegen. Die Umsetzungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, nämlich in Eisessig[†]), Methanol, Aceton, Benzol und Chloroform. Eine Abhängigkeit der Reaktion vom Lösungsmittel kann nicht festgestellt werden.

Vergleicht man das Verhältnis $\text{Pd} : \text{C}_3$ in den Niederschlägen, so liegt es bei den Ansätzen mit dem Molverhältnis 1 : 1 zwischen 1 : 1.1 und 1 : 2. Bei den Ansätzen mit dem Molverhältnis 1 : 2 liegt in den Niederschlägen das Verhältnis zwischen 1 : 2.3 und 1 : 2.5. Beim Ausgangsverhältnis 1 : 3 und 1 : 4 liegt die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bei 1 : 3.5. Man kann daraus entnehmen, daß die Niederschläge Reinsubstanzen enthalten müssen, deren Pd/C_3 -Verhältnisse 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 und vielleicht noch höher betragen. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um Komplexe von Oligo- und Polymerisationsprodukten des Propinols, die entweder cyclisch oder kettenförmig gebaut sein können. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß kürzlich W. E. Daniels (50) ebenfalls den Propargylalkohol mit $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$ zu einem hochmolekularen, Ni-haltigen Produkt polymerisiert hat.

Die Hydrolyse der erhaltenen Komplexverbindungen mit siedendem Wasser ist unvollständig; es bildet sich neben einem schwarzbraunen Rückstand Chlorwasserstoff und eine äußerst geringe Menge eines gelblichen Öles. Bei der Reduktion mit Natriumborarat entsteht ein gelbes, klares und zähes Produkt, das sich bei 10^{-3} Torr und 90° teilweise destillieren läßt. Benzoylierungsversuche nach Schotten-Baumann waren negativ.

[†] Da hier das Bis-benzonitril-palladiumchlorid praktisch unlöslich ist, wurde es als Suspension verwendet.

Bei den Versuchen mit Butindiol liegen die Verhältnisse ähnlich. Die entstandenen braunen, amorphen Niederschläge lassen sich nicht kristallisieren. Der Kohlenstoffgehalt der Verbindungen schwankt und das Verhältnis $\text{Pd} : \text{C}_4$ liegt beim Molverhältnis der Ausgangsstoffe 1 : 2 und 1 : 3 zwischen 1 : 2 und 1 : 2.7. Mit Palladiumchlorid in 0.1 n Salzsäure wurde allerdings auch eine Verbindung erhalten, deren Pd/C_4 -Verhältnis 1 : 1.14 betrug.

Die IR-Spektren der Niederschläge entsprechen denen der Komplexe aus Propargylalkohol.

Umsetzungen von Phenylacetylen mit Bis-benzonitril-palladiumchlorid bzw. Palladiumchlorid

Es kam durchweg das Molverhältnis 1 : 3 zur Anwendung. Als Lösungsmittel dienten bei Verwendung von Bis-benzonitril-palladiumchlorid Benzol, Chloroform und Alkohol, sowie 50-proz. Essigsäure für Palladiumchlorid. Es bildeten sich immer braune, amorphe Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Aceton gut löslich und in Alkohol und Petroläther unlöslich sind.

Die gefundenen Rohprodukte lassen sich in einen in Äther leichtlöslichen und in einen schwerlöslichen Anteil trennen, wobei der erste etwa ein Drittel der Substanzmenge ausmacht.

Das Verhältnis von Palladium zu C_8 im schwerlöslichen Anteil schwankt zwischen 1 : 1.6 und 1 : 3.5 und die Analysenwerte der Substanzen deuten auf Komplexverbindungen wie $[(\text{C}_8\text{H}_6)_2\text{PdCl}_2]_n$; $[(\text{C}_8\text{H}_6)_3\text{PdCl}_2]_n$ und $[(\text{C}_8\text{H}_6)_3\text{PdCl}]_n$. Bei dem ätherlöslichen Teil schwankt das Verhältnis Palladium zu C_8 zwischen 1 : 6 und 1 : 12, und Verbindungen wie $[(\text{C}_8\text{H}_6)_6\text{PdCl}_2]_n$; $[(\text{C}_8\text{H}_6)_8\text{PdCl}_2]_n$ und $[(\text{C}_8\text{H}_6)_8\text{PdCl}]_n$ lassen sich aus den gefundenen Analysenergebnissen ableiten.

Die IR-Spektren aller dieser Komplexe sind sich sehr ähnlich. Sie besitzen starke und mittlere Banden bei 3400, 3000, 1605, 1505, 1460, 1080, 1030, 760 und 695 cm^{-1} , (Abb. 1). Es handelt sich hier zweifellos wieder um Oligo- oder Polymere des Phenylacetylen, die dank ihrer olefinischen Doppelbindungen Palladiumchlorid komplex gebunden enthalten.

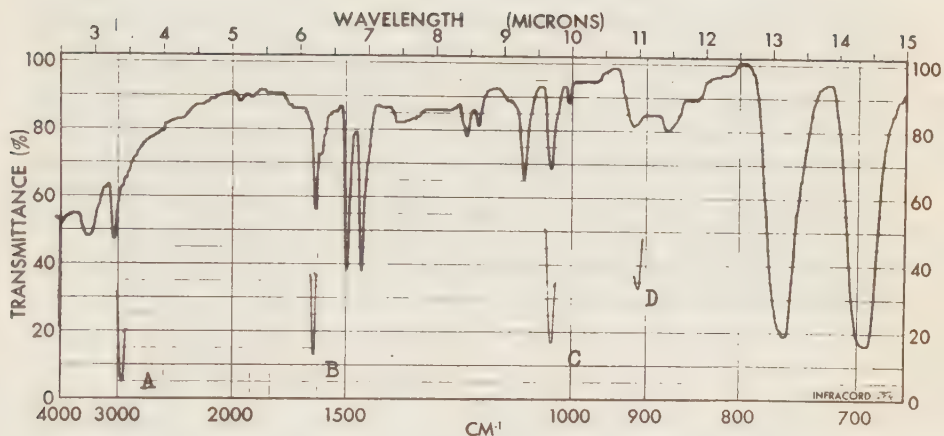
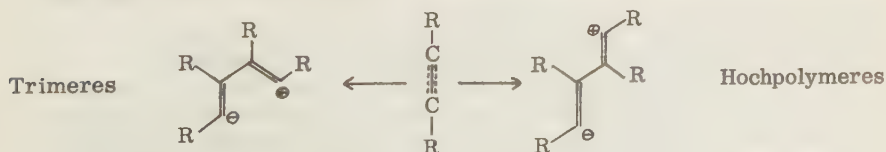


Abb. 1

IR-Aufnahme eines Phenylacetylen-palladiumchlorid-Komplexes
(1% in KBr-Pressling)

Testspitzen (Polysyrol): A = 2924 cm^{-1} , B = 1603 cm^{-1} ,
C = 1029 cm^{-1} , D = 907 cm^{-1}

Phenylacetylen ist bereits mehrfach zu linearen und cyclischen Verbindungen polymerisiert worden. Durch rein thermische Polymerisation erhielten Y. Okamoto und Mitarbeiter (51) rote und orangerote lineare Polyphenylacetylene. W. E. Daniels (50) verwendete $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$ und erhielt eine ähnliche gelbgefärbte Verbindung und einen Ni-haltigen Komplex vom durchschnittlichen Molekulargewicht 980. Mit $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhielten A. F. Donda und Mitarbeiter (46) 1.3.5- und 1.2.4-Triphenylbenzol und ein Linearpolymerisat. L. B. Luttinger (38) benutzte Katalysatoren, die durch Reduktion von Salzen bzw. Komplexen der 8. Gruppe mit Natriumborarat entstanden und erhielt überwiegend 1.3.5- und 1.2.4-Triphenylbenzol neben einer Substanz, die wahrscheinlich ein lineares Trimeres des Phenylacetylens war. Ähnliche Ergebnisse erzielte L. S. Meriwether (43) mit Nickelcarbonyl-triäthylphosphin. E. F. Lutz (45) schlägt vor, die Bildung der cyclischen Trimeren über eine cis-Addition, die der Linearpolymerisate über eine trans-Addition im ersten Reaktionsschnitt zu formulieren:



Auch wir erhielten neben den palladiumhaltigen Komplexen noch palladiumfreie Oligomerisate des Phenylacetylen. So lieferte ein Versuch, einen Phenylacetylen-Komplex in Benzol über Aluminiumoxyd zu reinigen, nur einen palladiumfreien, braunen Durchlauf vom Molekulargewicht 626, während die palladiumhaltige Substanz auf der Säule zurückgehalten wird, sich aber nicht eluieren läßt. In diesen palladiumfreien Verbindungen bleibt immer das Verhältnis $(C_8H_6)_n$ erhalten. Es dürfte sich um Linearpolymerisate handeln, da cyclische Polymerisate mit höherer Gliederzahl als $n = 4$ (Tetraphenylcyclooctatetraen, MG = 408) bisher noch nicht beobachtet worden sind. Das IR-Spektrum einer solchen Substanz stimmt recht gut mit dem überein, das A. F. Donda und Mitarbeiter (46) für ihr Polyphenylacetylen veröffentlicht haben (s. Tabelle).

I		II		
3008	m cm^{-1}	3005	m cm^{-1}	I = IR-Spektrum eines linearpolymeren Phenylacetylen (46) gemessen in Nujol und CCl_4 -Lösung
3003		2900	w	
2096	m			
		1700	w	
1600	m	1605	s	
1498	m	1498	s	II = IR-Spektrum einer palladiumfreien Verbindung aus Phenylacetylen, KBr-Pressling
1445	m	1450	s	
1305	w			
1262	s	1260	s	
1176	w	1182	w	
1152	w	1160	w	
1088	s	1075	s	
1030	s	1028	s	
1013	m			
912	w	914	w	
881	w			
868	w			
803	s	803	m	
757	s	759	s	
698	vs	695	s	

Als Ergebnis unserer vielen Versuche läßt sich also feststellen, daß Phenylacetylen mit Bis-benzonitril-palladiumchlorid hauptsächlich Palladiumchlorid-Komplexe von Linearpolymerisaten liefert. Triphenylbenzol wurde nicht gefunden; von einer kleinen Menge Polyphenylacetylen, die aus einem Komplexbgemisch mit Hilfe von Aluminiumoxyd abgetrennt werden konnte, läßt sich nicht sagen, ob sie durch Zerlegung des Komplexes während der Adsorption entstanden ist oder schon ursprünglich der Substanz

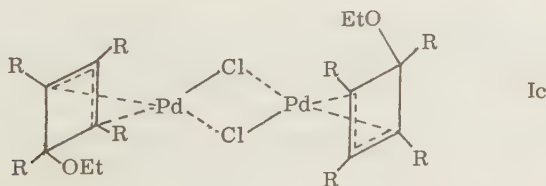
beigemischt war.

Die Komplexverbindungen lassen sich mit Natriumborarat reduzierend spalten. Die Reduktionsprodukte stellen weiche bis harte, gelbe bis braune Substanzen dar, ähnlich denen, die J. Kratzer (6) aus seinen Komplexen durch Reduktion mit Hydrazinhydrat erhalten hat. Bei der Reinigung eines Reduktionsproduktes vom gemessenen Molekulargewicht 739 über Aluminiumoxyd werden höhermolekulare Substanzen abgetrennt, das Molekulargewicht des durchgelaufenen orangegelben Produktes wird jetzt zu 196 gefunden. Die rohen Reduktionsprodukte enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnis $C_8 : H_{6-7}$, die Analyse der niedermolekularen Substanz stimmt auf die Formel $C_{16}H_{14}$. Das Molgewicht dieser Substanz, nach einer Lagerzeit von fünfzehn Monaten noch einmal bestimmt, ergab jetzt den viel höheren Wert 1760 und beweist so den unbeständigen, polymerisationsfreudigen Charakter dieser Verbindungen.

Die IR-Spektren aller dieser palladiumfreien Substanzen stimmen in den wesentlichen Banden mit denen der Komplexe und des Polyphenylacetylens überein. Sie liegen bei 3000, 2900, 1600, 1500, 1450, 1080, 1030, 760 und 695 cm^{-1} .

Umsetzungen von Diphenylacetylen mit Bis-benzonitril-palladiumchlorid

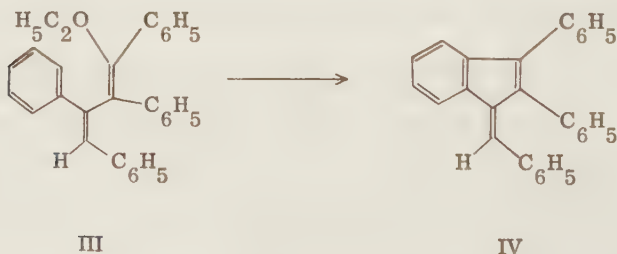
Setzt man Bis-benzonitril-palladiumchlorid in absolutem Alkohol oder nach dem Vorbild von A. T. Blomquist und P. M. Maitlis (5) in Alkohol/Chloroform 3 : 1 mit Diphenylacetylen (Tolan) bei gewöhnlicher Temperatur um, so bildet sich eine orangefarbene, kristalline Verbindung $[(C_{14}H_{10})_2(OC_2H_5)PdCl]_2$ (I), die nach Summenformel und Eigenschaften mit dem Komplex A von A. T. Blomquist und P. M. Maitlis übereinstimmt. Schon vorher scheinen L. Malatesta und Mitarbeiter (4) die gleiche Verbindung erhalten zu haben. Die ursprüngliche Formel Ia auf Seite 5 wurde von A. T. Blomquist und P. M. Maitlis durch eine offene Formel Ib ersetzt (Seite 6), der sich auch L. M. Vallarino und G. Santarella (32) aus dem Arbeitskreis von A. Malatesta angeschlossen haben. Neuerdings wird jedoch auf Grund einer Röntgenstrukturuntersuchung von L. F. Dahl und W. E. Oberhansli die Formel Ic, die einem cyclischen π -Allylkomplex entspricht, bevorzugt (34 und priv. Mitteilung von P. M. Maitlis).



Eine Entscheidung zwischen den Strukturen Ib und Ic kann erst nach Vorliegen weiterer Untersuchungen getroffen werden.

Während die amerikanischen Autoren bei der Hydrierung dieser Verbindung mit Palladium-Tierkohle kein Reduktionsprodukt fassen können, erhalten wir bei der Reduktion mit Natriumboranat in wässrigem Tetrahydrofuran eine Verbindung $C_{30}H_{26}O$ vom Schmelzpunkt 127° , bei der es sich um 1-Äthoxy-1.2.3.4-tetraphenylbutadien (III) handelt. Die Identifizierung dieser Substanz gelingt auf folgendem Wege:

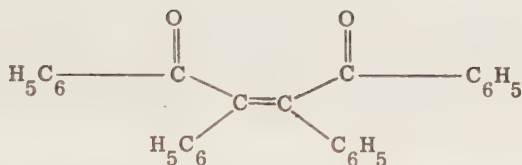
1. Das UV-Spektrum besitzt ein Maximum bei 322 m μ ($\log \epsilon = 4,27$) in Dioxan, entsprechend dem Absorptionsmaximum des 1.2.3.4-Tetraphenylbutadiens bei 331 m μ ($\log \epsilon = 4,55$).
2. Das NMR-Spektrum in Schwefelkohlenstoff weist die Signale der Äthylgruppe, der Phenylkerne und ein Protonensignal bei $\tau = 3,71$ [†] auf. Das 1.2.3.4-Tetraphenylbutadien zeigt ein entsprechendes Signal bei $\tau = 3,76$. Im Verhältnis zur Äthylgruppe (5 H) besitzt das fragliche Protonensignal die Intensität 1.
3. Kocht man die Verbindung III mit Eisessig/Salzsäure, so erhält man 2.3.8-Triphenylbenzofulven $C_{28}H_{20}$ (IV):



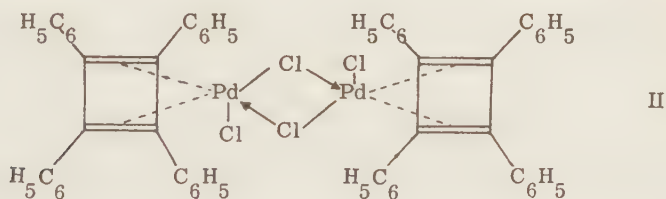
Letztere Verbindung (IV) haben die amerikanischen Autoren übrigens schon direkt durch thermische Zersetzung des Komplexes I erhalten. Die gleiche Verbindung III haben nach Abschluß unserer Versuche L. M. Vallarino und G. Santarella (32) beschrieben, die sie auf dem gleichen Wege wie wir erhalten haben.

Oxydiert man den Komplex I in Dimethylformamid mit konz. Salpetersäure, so erhält man cis-Dibenzoylstilben. Auch diese Verbindung wurde inzwischen auf ähnliche Weise von den italienischen Autoren (32) erhalten.

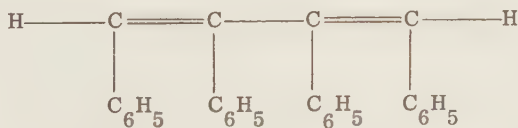
[†] Alle τ -Werte beziehen sich auf $\tau = 10,0$ für Tetramethylsilan.



Setzen A. T. Blomquist und P. M. Maitlis Diphenylacetylen mit Palladiumchlorid in mit chlorwasserstoffgesättigten, organischen Lösungsmitteln um (z. B. Chloroform), so erhalten sie einen Komplex der Formel $[(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_4(\text{PdCl}_2)_2]_n$ (II), in dem das Pd (II) 5-fach koordiniert formuliert wird (5, 33).



Leichter scheint diese Verbindung durch Behandlung des Komplexes I mit Chloroform/Chlorwasserstoff-Lösung zugänglich zu sein (47). Auf diese Weise haben auch wir den Komplex II als tiefrote Kristallnadeln erhalten. Seine Reduktion in wässrigem Tetrahydrofuran mit Natriumborarat führt zu 1. 2. 3. 4- Tetraphenylbutadien,



die Oxydation mit Salpetersäure in Dimethylformamid wiederum zu cis-Dibenzoylstilben.

Die amerikanischen Autoren (5) geben an, daß man bei Umsetzung von Bisbenzonitril-palladiumchlorid mit Tolan in Chloroform, das weniger Alkohol enthält als dem obigen Verhältnis 3 : 1 entspricht, Gemische der Komplexe I und II erhält. Diese Angabe können wir nicht bestätigen, sondern wir erhalten aus solchen Lösungen, z. B. aus 25 Vol% Alkohol enthaltendem Chloroform, einen neuen Komplex V der Summenformel $[(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_4(\text{PdCl}_2)_3]_n$, der äußerlich dem Komplex I ähnelt, in der Zusam-

mensetzung und dem IR-Spektrum sich aber dem Komplex II annähert.

Die Vermutung, daß es sich um ein Gemisch beider Verbindungen handle, wird unter anderem auch durch das Ergebnis der Behandlung mit Chlorwasserstoff widerlegt. Ein Gemisch sollte dabei in den einheitlichen Komplex II übergeführt werden, während unser Komplex V bei dieser Behandlung unverändert bleibt.

Im Komplex V liegt zweifellos ein Derivat des Tetraphenylcyclobutadiens vor, denn sein IR-Spektrum gleicht dem des Tetraphenylcyclobutadien-nickelbromids fast zum Verwechseln (Abb. 2). Jedenfalls ist die Ähnlichkeit größer als die des Komplexes II mit der Nickelverbindung (5, 52).

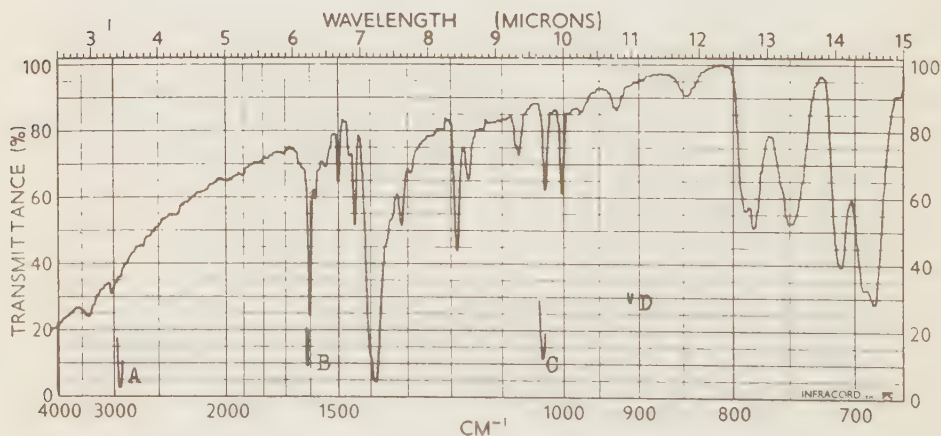


Abb. 2

IR-Aufnahme von Verbindung V (1% in KBr-Pressling)

Testspitzen (Polystyrol): A = 2924 cm^{-1} , B = 1603 cm^{-1} ,
C = 1029 cm^{-1} , D = 907 cm^{-1} .

Wie beim Komplex II entsteht aus dem Komplex V 1.2.3.4-Tetraphenylbutadien, wenn man ihn in Tetrahydrofuran mit Natriumborarat reduziert, bzw. cis-Dibenzoylstilben bei der Oxydation mit Salpetersäure in Dimethylformamid oder mit Königswasser. Dieses Diketon ist bereits durch Salpetersäureoxydation von Tetraphenylfuran dargestellt worden (53) und da Tetraphenylfuran als Endprodukt der schonenden Oxydation mit Natriumnitrit von Tetraphenylcyclobutadien-nickelbromid isoliert worden ist (54), steht dieses Ergebnis im Einklang mit der cyclischen Komplexformel für V.

Neben den bereits von A. T. Blomquist und P. M. Maitlis (5) diskutierten IR-Spektren legen auch die UV-Spektren von II und V die Anwesenheit eines

Cyclobutadienringes in diesen Verbindungen nahe. Nach H. P. Fritz (52) wird in einer Reihe von substituierten Cyclobutadien-Metallkomplexen der Vierring durch ein Absorptionsmaximum zwischen 308 und 335 m μ angezeigt. In der folgenden Abbildung 3 sind die UV-Spektren der Verbindungen I, II, V, VI und VII (über Verbindung VI und VII siehe später) dargestellt. Man sieht, daß nur II und V im fraglichen Gebiet ein Maximum besitzen.

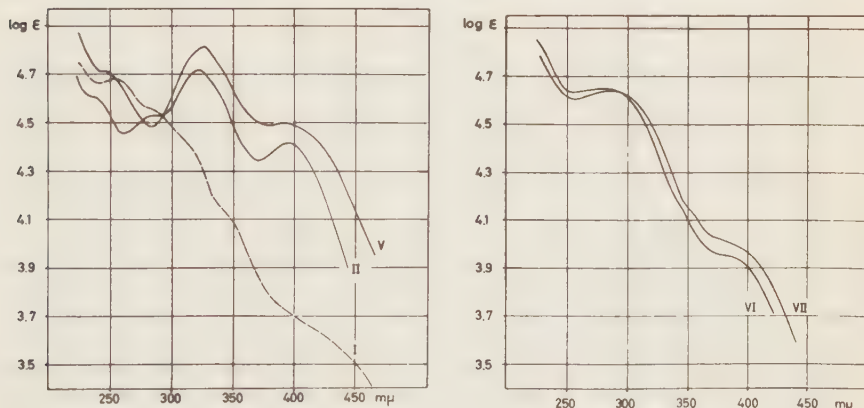


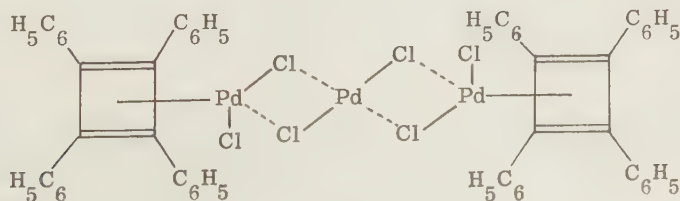
Abb. 3

UV-Aufnahmen der Komplexe I, II, V, VI und VII in CH_2Cl_2

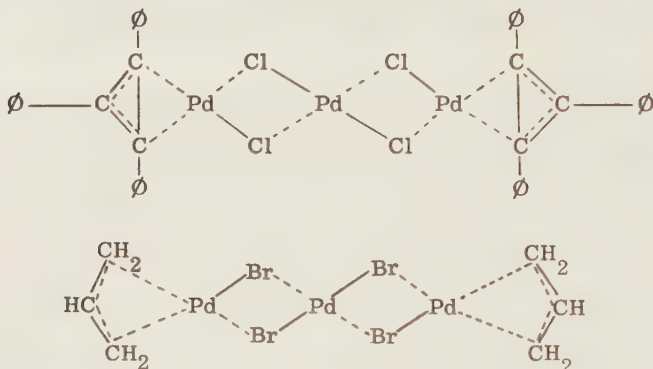
Das chemische Verhalten des Komplexes V entspricht dem von II. Er ist wie dieser sehr beständig und wird durch siedendes Benzol oder kochende konzentrierte Natronlauge nicht verändert.

Als thermisches Zersetzungsprodukt entsteht genau wie bei Komplex II (5) 1.4.-Dichlor-1.2.3.4-tetraphenylbutadien, außerdem haben wir noch Tetraphenylfuran isoliert.

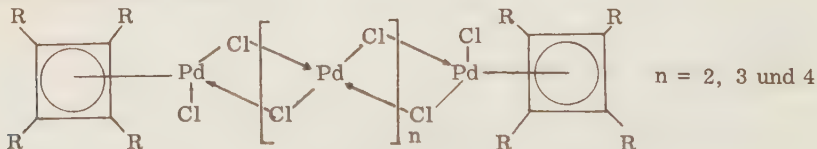
Die wahrscheinlichste Strukturformel für die neue Komplexverbindung ist folgende:



Nach Aufstellung dieser Formel sind inzwischen einige Arbeiten erschienen, in denen ebenfalls Komplexe des Palladiumchlorids beschrieben werden mit mehreren aneinandergereihten $-Pd-Cl_2-Pd-$ Brücken. So erwähnen I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik und J. K. Syrkin (55) π -Allylkomplexe der Formeln



P. M. Maitlis und Mitarbeiter (Privatmitt., 33) haben die folgenden Substanzen isolieren können:



Da unsere Verbindung V in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Dimethylformamid praktisch unlöslich ist, hat sich die Molekülgröße nicht bestimmen lassen; denn in Dimethylformamid sind Molekulargewichtsbestimmungen wegen der Möglichkeit von Sekundärreaktionen ohne Wert.

Die Struktur V des neuen Komplexes schließt drei Palladiumchlorid-Einheiten ein, die von einem Cyclobutadienring an jedem Ende begrenzt sind. Diese Palladiumchlorid-Brücken kann man sich als einen kurzen Abschnitt des festen Palladiumchlorids vorstellen, das bekanntlich infolge der dsp^2 -Hybridisierung assoziiert vorliegt und Kettenstruktur besitzt.

Beim als Ausgangsmaterial verwendeten Bis-benzonitril-palladiumchlorid-Komplex dürfte primär jedoch keine so weitgehende Assoziation vorliegen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß diese Verbindung, deren Beständigkeit in Lösung nicht sehr groß ist, bei längerem Stehen unter Ausbildung von assoziiertem Palladiumchlorid sich zersetzt. Dafür sprechen zwei experimentelle Tatsachen:

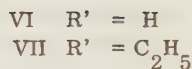
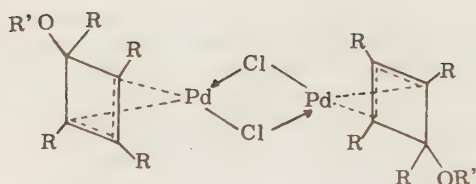
1. Reine Lösungen von Bis-benzonitril-palladiumchlorid in Chloroform (oder anderen organischen Lösungsmitteln) scheiden nach einigem Stehen Palladiumchlorid ab.
2. Die Bildung des Komplexes V benötigt eine längere Zeit als die der anderen Komplexe. Wenn man z. B. in einem Reaktionsansatz in Chloroform/Alkohol 3 : 1 die Komplexabscheidung durch Zusatz von Petroläther oder Äther beschleunigen will, so fällt regelmäßig der Komplex I aus.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob es gelingt dieses im Komplex V enthaltene Bruchstück einer assoziierten Palladiumchlorid-Kette mit weiterem Tolan in Reaktion zu bringen und auf diese Weise in Komplex II überzuführen. Diese Versuche, ausgeführt in Chloroform unter Durchleiten von Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze sind ohne Erfolg verlaufen.

Erfolgreich ist jedoch der folgende Weg: Auflösen von V in Dimethylformamid und Zusatz von konzentrierter Salzsäure läßt den roten Niederschlag des Komplexes II quantitativ ausfallen. Dimethylformamid ist selbst ein Komplexbildner für Palladiumchlorid und kann infolgedessen das überschüssige Metallchlorid an sich ziehen. So bleibt das austretende Palladiumchlorid im Filtrat und kann durch Reduktion mit Natriumborant quantitativ bestimmt werden. Zur Ergänzung muß noch mitgeteilt werden, daß die Verbindung I bei gleicher Behandlung nicht in II übergeht, sondern unverändert zurückgewonnen wird.

Setzt man Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure (statt Salzsäure) zur Lösung des Komplexes V in Dimethylformamid, so resultieren Komplexe der Formel $[(C_{14}H_{10})_2PdX_2]_n$ ($X = Br, J$), die schon P. M. Maitlis und M. L. Games (31) aus dem Komplex I in Chloroform und den entsprechenden Halogenwasserstoffen erhalten haben.

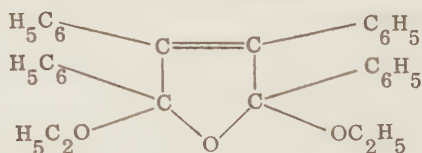
Löst man die Komplexe I und II, sowie V einzeln in Dimethylformamid und versetzt mit Wasser, so erhält man den Komplex I unverändert zurück, während II und V die gleiche gelbe, kristalline Verbindung $[(C_{14}H_{10})_2OHPdCl]_2$ (VI) liefern. Die IR- und UV-Spektren (S. 17) dieser Verbindung sind sehr denjenigen einer Substanz ähnlich, die A. T. Blomquist und P. M. Maitlis (5) aus ihrem Komplex II durch Umsetzung mit Äthanol gewonnen haben. Diese Substanz ist gleichfalls gelb, und die Autoren formulieren sie als π -Allylkomplex eines viergliedrigen carbocyclischen Ringes, bei dem aber zum Unterschied von Ic (Seite 13) die $-OC_2H_5$ -Gruppe in anderer geometrischer Lage angeordnet ist (VII). Nach Eigenschaften und Entstehung müssen wir deshalb die Verbindung VI als die zugrundeliegende Hydroxyverbindung formulieren.



Die Substanz VI kann durch Lösen in Dimethylformamid und Versetzen mit konz. Salzsäure in den roten Komplex II übergeführt werden. Analog haben A. T. Blomquist und P. M. Maitlis VII in Chloroform mit Chlorwasserstoff in II zurückverwandelt.

In Hinblick auf die weiteren Pläne unseres Arbeitskreises suchten wir nach einem Verfahren, den Komplex V in möglichst schonender Weise und unter Vermeidung eines reduzierenden oder oxydierenden Angriffs zu zerlegen. R. Gmür (56) hat gefunden, daß Pyridin mit Palladiumchlorid einen schwer löslichen und stabilen Komplex bildet. Wir untersuchten deshalb die Möglichkeit das Tetraphenylcyclobutadien des Komplexes V durch Verdrängung mit Pyridin in Freiheit zu setzen.

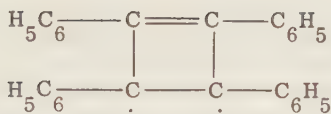
V löst sich dabei zunächst in Pyridin auf; bald beginnt die Abscheidung des blaßgelben Bis-pyridyl-palladiumchlorids. Das Filtrat dieses Niederschlages wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand liefert nach Behandlung mit Benzol und Äthanol zwei kristallisierte, palladiumfreie Verbindungen, nämlich Tetraphenylfuran und eine Substanz $C_{32}H_{30}O_3$ (VIII), die sich als



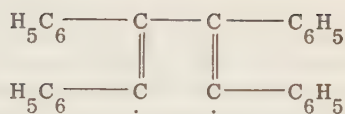
VIII

2.5-Diäthoxy-tetraphenyl-dihydrofuran erwies. Diese Verbindung kann durch Behandlung von cis-Dibenzoylstilben mit absolutem Äthanol und Chlorwasserstoff erhalten werden (57), bildet sich aber auch, wie wir gefunden haben, beim bloßen Erhitzen des Diketons mit Äthanol. Umgekehrt haben wir VIII durch Spaltung mit alkoholischer Salzsäure in cis-Dibenzoylstilben verwandelt (57).

Die Bildung dieser sauerstoffhaltigen Produkte führt uns zur Annahme, daß in der Pyridinlösung Tetraphenylcyclobutadien in seinem Triplettzustand (IX a oder IXb) vorliegt, nachdem H. H. Freedman (58) bereits aus auf anderem Wege als Zwischenprodukt erzeugtem Tetraphenylcyclobutadien das cis-Dibenzoylstilben durch Einwirkung von Luftsauerstoff erhalten hat.



IXa



IXb

Der Versuch diesen Triplettzustand in der Pyridinlösung durch sein UV-Spektrum nachzuweisen, brachte kein eindeutiges Ergebnis. Die Zersetzung des Komplexes V erfolgt momentan, nach 5 Minuten wurde der Pyridin-palladium-Komplex durch Zugabe von Cyclohexan ausgeschieden. Die anschließende Filtration und das Füllen der Küvette unter Stickstoff benötigt einige Zeit, so daß frühestens nach einer halben Stunde das erste UV-Spektrum aufgenommen werden kann. Die Absorption der Lösung ändert sich nun tatsächlich im Laufe der nächsten Stunden (Abb. 4). Im Bereich von 300 mμ nimmt die Absorption innerhalb 24 Stunden ziemlich rasch ab, während im Gebiet von 350-400 mμ der Absorptionswert nach 4 Stunden ansteigt (Kurve II), um dann nach 24 Stunden unter den Wert von Kurve I abzufallen.

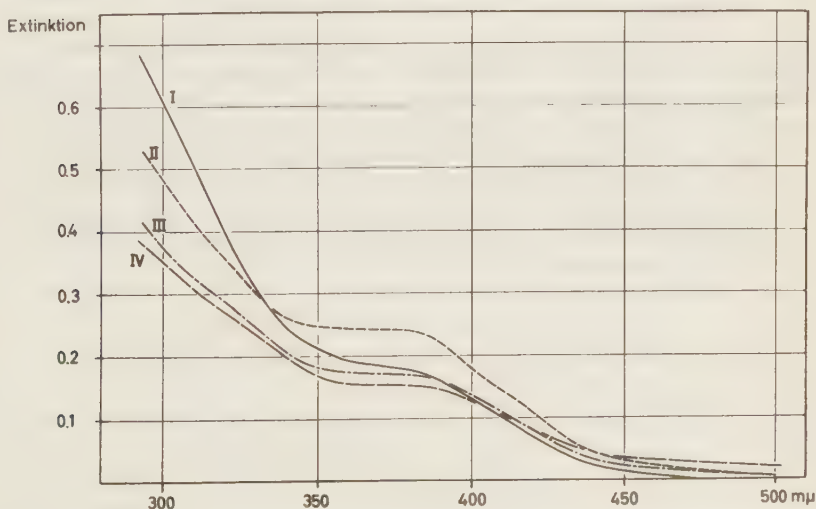


Abb. 4

Versuch zum UV-spektroskopischen Nachweis des Tetraphenylcyclobutadiens (Triplettzustand);

Lösungsmittel : Pyridin/Cyclohexan 1 : 6.

Aufnahmen 0.5 (I), 4 (II), 24 (III) und 72 (IV) Stunden nach der Zugabe von Pyridin zu Verbindung V.

Wir haben uns auch mit Abfangversuchen beschäftigt, da solche Versuche unabhängig von der Bildungsgeschwindigkeit des abzufangenden Produktes sind, wenn eine Abfangsubstanz schon zu Beginn des Versuches zugesetzt wird. Als solche Abfangsubstanzen für Cyclobutadienderivate haben H. H. Freedman (58) Acetylendicarbonsäureester und Maleinester und R. Criegee (59) das Maleinsäureanhydrid benutzt. Wir haben als Abfangsubstanzen Maleinsäurediäthylester oder N-Phenylmaleinsäureimid (Maleinanil) verwendet, aber in keinem einzigen Fall ein definiertes Addukt erhalten können. Die Aufarbeitung wird durch den Pyridinpalladiumchlorid-Komplex, der eine mäßige Löslichkeit in Pyridin besitzt, sehr erschwert. Wir beschränkten uns deshalb auf weitere Versuche, die unmittelbaren Umwandlungsprodukte des angenommenen Triplettzustandes in Pyridin unter Luftausschluß zu isolieren. Aber auch hier bereiteten uns hartnäckig anhaftende, meist palladiumhaltige Verunreinigungen große Schwierigkeiten, weil es nicht gelang sie durch Kristallisation, Sublimation oder Chromatographie zu entfernen.

Auch Dimethylsulfoxyd liefert mit Palladiumchlorid einen Komplex; löst man Verbindung V in Dimethylsulfoxyd, so bildet sich neben Bis-dimethylsulfoxyd-palladiumchlorid (Schmp. 195-197°) an der Luft cis-Dibenzoylstilben.

Ähnliche Versuche, Folgeprodukte durch thermische Zersetzung des Tetraphenylcyclobutadien-palladiumchlorid-Komplexes mit Triphenylphosphinen unter Luftausschluß zu erhalten, machten P. M. Maitlis und F. G. A. Stone (60). Sie erhielten neben Bis-triphenylphosphin-palladiumchlorid das Dimere des Tetraphenylcyclobutadiens, das ursprünglich H. H. Freedman (61) aus einer anderen Tetraphenylcyclobutadien-Verbindung erhalten hat und für Octaphenylcuban gehalten wurde. Vor kurzem erwies sich jedoch diese Verbindung auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen (34, 62) als Octaphenylcyclooctatetraen.

Zusammenfassung

Propargylalkohol, Butindiol und Phenylacetylen liefern mit Bis-benzonitril-palladiumchlorid bzw. Palladiumchlorid braune, amorphe Niederschläge, die komplizierte und in ihrer Zusammensetzung je nach den Reaktionsbedingungen und den Verhältnissen der Reaktionsteilnehmer wechselnde Gemische von Palladiumkomplexen von Di- und Polymerisaten der Acetylenkomponenten darstellen, unter Umständen auch in Mischung mit palladiumfreien Polymerisaten.

Bei der Umsetzung von Diphenylacetylen mit Bis-benzonitril-palladiumchlorid wurden - unabhängig von A. T. Blomquist und P. M. Maitlis (5) - die gleichen kristallisierten Komplexverbindungen isoliert, wie sie diese Autoren erhalten hatten, darüber hinaus aber ein weiterer, bisher nicht beschriebener Komplex. Die Beziehungen dieser neuen Verbindungen zu den bisher bekannten Komplexen wurden aufgeklärt. Verschiedene neue Abbaureaktionen der Komplexe sind mit den von A. T. Blomquist und P. M. Maitlis aufgestellten Strukturformeln verträglich.

Eine Methode zur Bestimmung von Palladium und Chlor in den Komplexen wurde ausgearbeitet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Alle Substanzen wurden zur Analyse bei 2 Torr über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Palladiumgehalt der Komplexe wird meist nur aus dem Verbrennungsrückstand ermittelt, was erfahrungsgemäß oft etwas zu hohe Werte ergibt. Die auf solche Weise bestimmten Prozentzahlen sind durch (R) gekennzeichnet. In anderen Fällen, die nicht weiter gekennzeichnet sind, sind die Palladium- und Chlorwerte nach der auf Seite 56 beschriebenen Methode bestimmt.

Die angegebenen Schmelzpunkte der Arbeit sind unkorrigiert.

Bis-benzonitril-palladiumchlorid

Palladium-Metall wird in Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Dampfbad fast bis zur Trockne gebracht, der Rückstand erneut in Königswasser aufgenommen und eingedampft. Nun wird zweimal mit konz. Salzsäure auf dem Dampfbad abgeraucht, um die Salpetersäurereste zu entfernen.

50 g des so erhaltenen Palladiumchlorids werden nach einer Vorschrift von M. S. Kharasch (63) in Benzonitril unter Erhitzen gelöst. Nach dem Filtrieren kristallisieren 69.7 g des gelben Bis-benzonitril-palladiumchlorids beim Abkühlen aus. Aus der Mutterlauge werden durch Zugabe von Petroläther noch 16.8 g gewonnen. Ausbeute 89% der Theorie. Schmp. 129°.

Umsetzungen mit Propargylalkohol

Ansätze im Molverhältnis 1 : 1

1) Lösungsmittel Benzol

3.83 g (10 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 150 ccm Benzol gelöst und dazu 0.5 g (10 mMol) Propargylalkohol in 10 ccm Benzol zugegeben. Der braune, amorphe Niederschlag wird abfiltriert, mit dem Lösungsmittel gewaschen und im Vakuum bei 30–40° getrocknet. Ausbeute 2.60 g.

4.203 mg Substanz, 4.49 mg CO₂, 0.92 mg H₂O, 1.828 mg Rückstand
Gef. C 29.15 H 2.45 Pd 43.50 (R)

Das Filtrat wird noch einmal mit 0.5 ccm Propargylalkohol versetzt und der Niederschlag abfiltriert.

4.200 mg Substanz, 5.110 mg CO₂, 1.290 mg H₂O, 1.828 mg Rückstand
Gef. C 33.20 H 3.44 Pd 35.57 (R)

2) Lösungsmittel Chloroform

a) 3.83 g (10 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 150 ccm Chloroform bei 50° gelöst (dabei zersetzen sich 1.1 g der Palladiumverbindung zu Palladiumchlorid), dazu werden 0.45 g (8 mMol) Propargylalkohol in 50 ccm Chloroform zugegeben und geschüttelt. 1.30 g brauner, amorpher Niederschlag wird abfiltriert.

4.610 mg Substanz, 4.043 mg CO₂, 0.910 mg H₂O, 1.990 mg Rückstand
Gef. C 23.93 H 2.21 Pd 43.17 (R)

Es wird versucht, die Substanz durch Umfällen in Dimethylformamid zu reinigen. Die Substanz wird in Dimethylformamid gelöst, die Lösung filtriert und mit Wasser gefällt.

5.050 mg Substanz, 6.430 mg CO₂, 1.620 mg H₂O, 1.841 mg Rückstand
Gef. C 34.75 H 3.59 Pd 36.45 (R)

Das Filtrat wird mit einem Propargylalkoholüberschuß versetzt (0.5 ccm), es entstehen 0.5 g Niederschlag.

4.200 mg Substanz, 5.719 mg CO₂, 1.280 mg H₂O, 1.247 mg Rückstand
Gef. C 37.16 H 3.42 Pd 29.69 (R)

Auch diese Substanz wird in Dimethylformamid gelöst, filtriert und mit Wasser ausgefällt.

4.403 mg Substanz, 6.842 mg CO₂, 1.690 mg H₂O, 1.166 mg Rückstand
Gef. C 42.40 H 4.29 Pd 26.48 (R)

b) 3.83 g (10 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 150 ccm Chloroform bei 20° gelöst (0.65 g des Bis-benzonitril-palladiumchlorids zersetzen sich). Dazu werden 0.5 ccm (0.49 g = 10 mMol) Propargylalkohol zugegeben und 1.5 g brauner Niederschlag abfiltriert.

5.900 mg Substanz, 5.072 mg CO₂, 1.240 mg H₂O, 2.118 mg Rückstand
Gef. C 23.46 H 2.35 Pd 35.90 (R)

Die Substanz wird in Dimethylformamid gelöst, filtriert und mit Wasser ausgefällt.

4.293 mg Substanz, 5.370 mg CO₂, 1.370 mg H₂O, 1.606 mg Rückstand
Gef. C 34.14 H 3.57 Pd 37.41 (R)

c) 3.83 g (10 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 300 ccm Chloroform gelöst; nach kurzer Zeit zersetzen sich 1.1 g Bis-benzonitril-palladiumchlorid, das Palladiumchlorid wird abfiltriert. Zum Filtrat werden 0.4 ccm (7 mMol) Propargylalkohol in 100 ccm Chloroform bei 0° in drei Stunden unter Rühren getropft. Es entstehen 1.3 g brauner Niederschlag.

3.386 mg Substanz, 2.223 mg CO₂, 0.543 mg H₂O, 1.689 mg Rückstand
Gef. C 17.92 H 1.79 Pd 49.88 (R)

Zum Filtrat werden nochmals 0.4 ccm Propargylalkohol unter gleichen Bedingungen zugetropft (Überschuß). Es werden 0.3 g brauner Niederschlag abfiltriert.

3.795 mg Substanz, 4.450 mg CO₂, 1.020 mg H₂O, 1.255 mg Rückstand
Gef. C 32.00 H 3.01 Pd 53.07 (R)

3) Lösungsmittel Methanol

3.83 g (10 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 400 ccm Methanol gelöst, dazu werden bei 0° 0.56 g (10 mMol) Propargylalkohol in drei Stunden unter Rühren eingetropft. 0.35 g brauner Niederschlag werden abfiltriert.

4.031 mg Substanz, 2.900 mg CO₂, 0.820 mg H₂O, 2.070 mg Rückstand
Gef. C 19.63 H 2.28 Pd 51.35 (R)

Das Filtrat wird auf 100 ccm eingeeengt und filtriert. Es werden 0.2 g braune Substanz erhalten.

2.729 mg Substanz, 2.643 mg CO₂, 0.660 mg H₂O, 1.291 mg Rückstand
Gef. C 26.43 H 2.71 Pd 47.31 (R)

Ansätze im Verhältnis Palladiumchlorid : Propargylalkohol = 1 : 2

1) Lösungsmittel Eisessig

Eine feine Suspension von 30 mMol (11.52 g) Bis-benzonitril-palladiumchlorid in 300 ccm Eisessig wird fünf Stunden mit 60 mMol (3.36 g) Propargylalkohol geschüttelt. Danach wird filtriert und der Rückstand ausgeäthert, um noch vorhandenes Bis-benzonitril-palladiumchlorid zu entfernen. Rückstand 7.4 g.

5.731 mg Substanz, 6.119 mg CO₂, 1.357 mg H₂O, 2.147 mg Rückstand
Gef. C 29.14 H 2.65 Pd 37.46 (R)

2) Lösungsmittel Aceton

19.2 g (50 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 0.5 l Aceton gelöst und filtriert. 5.6 g (100 mMol) Propargylalkohol werden in 0.5 l Aceton gelöst. Beide Lösungen werden gleichzeitig unter Rühren aus zwei Tropftrichtern gleich schnell in einen Reaktionskolben, in dem sich 0.5 l Aceton befinden, eingetropft, so daß sich immer das gleiche Molverhältnis zur Reaktion im Kolben befindet. Nach zwei Stunden ist alles eingetropft. Die Mischung wird über Nacht stehen gelassen und dann filtriert. Ausbeute 7.1 g braune, amorphe Substanz.

5.092 mg Substanz, 5.589 mg CO₂, 1.310 mg H₂O, 1.944 mg Rückstand
Gef. C 29.95 H 2.88 Pd 38.18 (R)

Aus dem Filtrat können nach Zugabe von Wasser noch 4 g Substanz gewonnen werden.

4.830 mg Substanz, 5.723 mg CO₂, 1.310 mg H₂O, 1.875 mg Rückstand
Gef. C 32.33 H 3.03 Pd 38.82 (R)

3) Lösungsmittel Benzol

15.35 g (40 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 450 ccm Benzol gelöst und 4.48 g (80 mMol) Propargylalkohol, in 50 ccm Benzol gelöst, dazugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, Ausbeute 11.8 g.

6.758 mg Substanz, 7.652 mg CO₂, 1.683 mg H₂O
238.43 mg Substanz, 94.23 mg Pd 142.82 mg AgCl
Gef. C 30.90 H 2.79 Pd 39.52 Cl 14.85

49.7 g (0.13 Mol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 2 l Benzol gelöst, vom ungelösten abfiltriert (ca. 20 %) und mit 0.26 Mol (14.7 g) Propargylalkohol versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, Ausbeute 30.8 g.

3.375 mg Substanz, 4.153 mg CO₂, 0.918 mg H₂O
237.19 mg Substanz 76.7 mg Pd 191.4 mg AgCl
Gef. C 33.58 H 3.04 Pd 32.34 Cl 19.96

Eine Probe des Niederschlags wird in Dimethylformamid gelöst, filtriert und mit Wasser wieder ausgefällt.

3.976 mg Substanz, 6.346 mg CO₂, 1.550 mg H₂O, 1.092 mg Rückstand
Gef. C 43.66 H 4.37 Pd 27.53 (R)

Im Filtrat wird der Rest des ungelöst abfiltrierten Bis-benzonitril-palladiumchlorids gelöst, mit Propargylalkohol im Überschuß (6 ccm) versetzt und 10.7 g Niederschlag werden abfiltriert.

3.201 mg Substanz, 4.119 mg CO₂, 0.930 mg H₂O
202.03 mg Substanz, 63.43 mg Pd, 158.85 mg AgCl
Gef. C 35.12 H 3.25 Pd 31.40 Cl 19.45

Ansatz im Molverhältnis Palladiumchlorid/Propargylalkohol 1 : 3

1.92 g (5 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 150 ccm Lösungsmittelgemisch Alkohol/Chloroform 3 : 1 gelöst; dazu werden 0.84 g (15 mMol) Propargylalkohol in 50 ccm Lösungsmittelgemisch gegeben. Der Niederschlag fällt sehr langsam; nach zwei Tagen wird abfiltriert : 0.76 g.

4.039 mg Substanz, 6.243 mg CO₂, 1.438 mg H₂O
Gef. C 42.18 H 3.98

Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Äther extrahiert: 0.95 g Ätherlösliches.

4.731 mg Substanz, 5.990 mg CO₂, 1.290 mg H₂O
198.45 mg Substanz, 58.57 mg Pd, 173.6 mg AgCl
Gef. C 34.55 H 3.05 Pd 29.52 Cl 21.64

Ansatz im Molverhältnis Palladiumchlorid/Propargylalkohol 1 : 4

11.5 g (30 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 150 ccm Aceton gelöst, dazu werden 6.7 g (120 mMol) Propargylalkohol, in 150 ccm Eisessig gelöst, gegeben. Nach dem Stehen über Nacht wird der braune Niederschlag abfiltriert: 9.7 g.

4.810 mg Substanz, 6.366 mg CO₂, 1.434 mg H₂O, 1.468 mg Rückstand
Gef. C 36.12 H 3.34 Pd 30.52 (R)

Eine Probe der Substanz wird in Dimethylformamid gelöst, filtriert und mit Wasser wieder ausgefällt.

3.510 mg Substanz, 5.367 mg CO₂, 1.380 mg H₂O, 1.026 mg Rückstand
Gef. C 41.73 H 4.40 Pd 29.20 (R)

Übersicht

Molver- hältnis Pd: C ₃ H ₄ O	Lösungsmittel	% C	% H	% Pd	% Cl	Verhält- nis Pd : C ₃
1 : 1	Benzol	29.15	2.45	43.50	-	1 : 1.99
1 : 1	Chloroform	23.93	2.21	43.17	-	1 : 1.64
1 : 1.13	Chloroform	23.46	2.35	35.90	-	1 : 1.94
1 : 1	Chloroform	17.92	1.79	49.88	-	1 : 1.07
1 : 1	Methanol	19.63	2.28	51.35	-	1 : 1.12
1 : 1	Methanol	26.43	2.71	47.31	-	1 : 1.66
1 : 2	Eisessig	29.14	2.65	37.46	-	1 : 2.30
1 : 2	Aceton	29.95	2.88	38.18	-	1 : 2.33
1 : 2	Aceton/Wasser	32.33	2.03	38.82	-	1 : 2.47
1 : 2	Benzol	30.90	2.79	39.55	14.85	1 : 2.32
1 : 3	Alkohol/Chloroform	34.55	3.05	29.25	21.64	1 : 3.50
1 : 4	Aceton/Eisessig	36.12	3.34	30.52	-	1 : 3.51

Alle gefundenen braunen Substanzen sind amorph und haben keinen Schmelzpunkt. Oberhalb 180° erfolgt Zusammensintern unter Schwarzfärbung.

Weitere Umsetzungen mit aus Propargylalkohol hergestellten Komplexen

Bei einem Hydrolyseversuch mit siedendem Wasser kann kein Produkt gefaßt werden. Ebenso gelingt es nicht, ein Oxydationsprodukt mit konz. Salpetersäure zu erhalten. Nur unvollständig verläuft die Reduktion mit Wasserstoff. Der palladiumhaltige Reduktionsrückstand hat schwarzbraune Farbe und nur wenig eines braunen Öles kann abgetrennt werden.

Die Reduktion einer wässrigen Aufschlämmung von 8.2 g Komplex mit 5 g Natriumboranat bei Raumtemperatur ergibt ein gelbes, zähes Produkt (0.8 g), das im Hochvakuum bei 90° und 10⁻³ Torr destilliert werden kann. Das Produkt ist chlorfrei.

3.874 mg Substanz, 10.738 mg CO₂, 3.870 mg H₂O
Gef. C 75.64 H 11.18

Umsetzungen mit Butindiol

Ansätze im Molverhältnis Palladium/Butindiol 1 : 2

1) 3.84 g (10 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 300 ccm Lösungsmittelgemisch Alkohol/Chloroform (3 : 1) gelöst. Dazu werden 1.72 g (20 mMol) Butindiol in 50 ccm Lösungsmittelgemisch unter Rühren einge-

tropft. Die Lösung wird auf 100 ccm eingengt und der ausfallende braune Niederschlag abfiltriert. Ausbeute 1.4 g.

3.712 mg Substanz, 5.090 mg CO₂, 1.420 mg H₂O, 1.122 mg Rückstand
Gef. C 37.42 H 4.28 Pd 30.32 (R)

2) Der Ansatz wird wiederholt, die Lösung wird mit 1 l Äther versetzt und der ausgefallene Niederschlag von 0.9 g abfiltriert.

4.078 mg Substanz, 4.805 mg CO₂, 1.300 mg H₂O, 1.448 mg Rückstand
Gef. C 32.15 H 3.57 Pd 35.51 (R)

Das Filtrat wird eingengt und mit 0.5 l Äther versetzt. Der ausgefallene braune Niederschlag wiegt nach dem Trocknen 0.1 g.

4.713 mg Substanz, 5.419 mg CO₂, 1.600 mg H₂O, 1.575 mg Rückstand
Gef. C 31.38 H 3.80 Pd 33.42 (R)

3) 1.78 g Palladiumchlorid (10 mMol) werden in 200 ccm 0.1 n Salzsäure gelöst, dazu werden 1.72 g (20 mMol) Butindiol in 50 ccm 0.1 n Salzsäure unter Rühren eingetropft. Nach Stehen über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert. Ausbeute 1.7 g.

4.507 mg Substanz, 3.854 mg CO₂, 1.070 mg H₂O, 2.056 mg Rückstand
Gef. C 23.34 H 2.66 Pd 45.62 (R)

Zum Filtrat wird noch einmal 0.01 Mol Butindiol in 0.1 n Salzsäure eingetropft. Nach zwei Tagen können 0.6 g Niederschlag abfiltriert werden.

4.742 mg Substanz, 7.300 mg CO₂, 1.910 mg H₂O, 0.950 mg Rückstand
Gef. C 42.01 H 4.51 Pd 20.03 (R)

Ansatz im Molverhältnis 1 : 3

3.84 g (10 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 250 ccm Lösungsmittelgemisch Alkohol/Chloroform (3 : 1) gelöst und filtriert. Dazu läßt man 2.58 g (30 mMol) Butindiol in 50 ccm Lösungsmittelgemisch langsam unter Rühren eintropfen. Danach werden 0.6 l Äther zugegeben und nach Stehen über Nacht werden 1.1 g brauner Niederschlag abfiltriert.

4.600 mg Substanz, 6.050 mg CO₂, 1.510 mg H₂O, 1.465 mg Rückstand
Gef. C 35.89 H 3.67 Pd 31.85 (R)

Das Filtrat wird eingengt. Aus ihm lassen sich mit Petroläther noch 0.8 g brauner Niederschlag ausfällen.

3.070 mg Substanz, 4.102 mg CO₂, 1.070 mg H₂O, 0.039 mg Rückstand
 Gef. C 36.46 H 3.90 Pd 30.59 (R)

Die braunen Produkte mit Butindiol sind durchwegs amorph und können nicht zur Kristallisation gebracht werden. Sie lösen sich leicht in Aceton, gut in Chloroform, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Eisessig und Benzol. Unlöslich sind sie in Wasser, Äther, Xylol und Toluol.

Übersicht

Molver- hältnis Pd:C ₄ H ₆ O ₂	Lösungsmittel	% C	% H	% Pd	Verhältnis Pd : C ₄
1 : 2	Alkohol/Chloroform 3:1	37.42	4.28	30.32	1 : 2.75
1 : 2	Alkohol/Chloroform 3:1	32.15	3.57	35.51	1 : 2.01
1 : 2	Alkohol/Chloroform 3:1	31.38	3.80	33.42	1 : 2.09
1 : 2	0.1 n Salzsäure	23.34	2.66	45.62	1 : 1.14
1 : 3	Alkohol/Chloroform 3:1	35.89	3.67	31.85	1 : 2.50
1 : 3	Alkohol/Chloroform 3:1	36.46	3.90	30.59	1 : 2.65

Umsetzungen mit Phenylacetylen

1) Lösungsmittel 50-proz. Essigsäure

Eine Lösung von 2.33 g (13 mMol) Palladiumchlorid in 100 ccm 50-proz. Essigsäure wird mit 4.5 ccm (40 mMol) Phenylacetylen versetzt und durchgeschüttelt. Der braune Niederschlag wird abfiltriert, 5.7 g. Das getrocknete Produkt wird mit Äther extrahiert; es bleiben 3.25 g in Äther unlöslicher Anteil zurück. Diese Substanz ist löslich in Methylenchlorid, Chloroform und Tetrahydrofuran; in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich. Bei 185° tritt Zersetzung ein.

2.686 mg Substanz, 5.841 mg CO₂, 0.849 mg H₂O
 209.45 mg Substanz, 48.68 mg Pd
 Gef. C 59.34 H 3.54 Pd 23.24

Ein Teil der Substanz wird in Dimethylformamid gelöst, die Lösung filtriert und mit Wasser gefällt.

2.910 mg Substanz, 6.835 mg CO₂, 1.090 mg H₂O, 0.661 mg Rückstand
 Gef. C 64.10 H 4.19 Pd 22.71 (R)

Aus dem Ätherextrakt werden 2.3 g dunkelbraune, pulverige Substanz gewonnen. Sie löst sich leicht in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, in Wasser

ist sie unlöslich. Versuche zur Reinigung und Kristallisation sind erfolglos.
Schmp. 100-105°.

4.089 mg Substanz,	11.613 mg CO ₂ ,	1.815 mg H ₂ O
154.13 mg Substanz,	14.25 mg Pd,	41.32 mg AgCl
Gef. C 77.50	H 4.97	Pd 9.25 Cl 6.63

2) Lösungsmittel Benzol/Äther

15.35 g (40mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 600 ccm Benzol gelöst. Dazu werden 12.26 g (120 mMol) Phenylacetylen, gelöst in 1 l Äther, unter Rühren eingetropft. Nach Stehen über Nacht wird der braune Niederschlag filtriert: 3 g.

3.585 mg Substanz,	6.264 mg CO ₂ ,	1.020 mg H ₂ O,	1.177 mg Rückstand
Gef. C 47.68	H 3.18	Pd 32.83	(R)

Das Filtrat wird mit 2 l Äther versetzt und der ausgefallene, braune Niederschlag abgetrennt, 3.1 g.

3.980 mg Substanz,	7.137 mg CO ₂ ,	1.180 mg H ₂ O,	1.271 mg Rückstand
Gef. C 48.94	H 3.32	Pd 31.94	(R)

3) Lösungsmittel Chloroform

a) 3.7 g Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 200 ccm Chloroform gelöst, dazu werden 3.2 g Phenylacetylen, in 100 ccm Chloroform gelöst, gegeben. Es tritt keine Fällung ein. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Methanol aufgenommen und das Unlösliche abfiltriert. 4.6 g braune Substanz.

4.092 mg Substanz,	9.956 mg CO ₂ ,	1.490 mg H ₂ O,	0.834 mg Rückstand
Gef. C 63.99	H 4.07	Pd 20.38	(R)

b) 3.5 g Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 600 ccm Chloroform gelöst, dazu werden bei 0° 2.8 g Phenylacetylen in 100 ccm Chloroform unter Rühren eingetropft. Die Lösung wird auf ca. 100 ccm eingeengt, mit 0.5 l Äthanol versetzt und der braune Niederschlag abfiltriert. 0.5 g.

3.540 mg Substanz,	7.669 mg CO ₂ ,	1.170 mg H ₂ O,	0.821 mg Rückstand
Gef. C 59.12	H 3.70	Pd 23.19	(R)

4) Lösungsmittel Äthanol

a) 7.6 g Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 700 ccm absolutem Alkohol gelöst. Dazu läßt man bei 0° in vier Stunden 6.1 g Phenylacetylen, in 100 ccm Alkohol gelöst, unter Rühren eintropfen. Der braune Niederschlag wird abfiltriert: 7.1 g. Er wird mit Äther extrahiert, es bleiben 4.8 g

Rückstand, der von 190-210° schmilzt.

2.971 mg Substanz, 5.488 mg CO₂, 0.900 mg H₂O, 0.986 mg Rückstand
Gef. C 50.04 H 3.39 Pd 33.19 (R)

Nach dem Abdampfen des Äthers bleiben 2.18 g in Äther lösliche Substanz.
Schmp. 105-115°.

3.127 mg Substanz, 8.349 mg CO₂, 1.350 mg H₂O, 0.420 mg Rückstand
Gef. C 72.86 H 4.83 Pd 13.43 (R)

Molekulargewicht (in Benzol): Gef. 614

b) Bei einer Wiederholung des Ansatzes werden 6.9 g brauner Niederschlag erhalten. Nach der Extraktion mit Äther bleiben 4.9 g als Rückstand zurück, Schmp. 170-190°.

3.664 mg Substanz, 8.492 mg CO₂, 1.372 mg H₂O, 0.830 mg Rückstand
Gef. C 63.25 H 4.19 Pd 22.65 (R)

Der in Äther lösliche Anteil (Schmp. 75-90°) von 1.94 g ergibt folgende Analyse:

3.517 mg Substanz, 10.213 mg CO₂, 1.655 mg H₂O, 0.245 mg Rückstand
Gef. C 79.25 H 5.26 Pd 6.97 (R)

Molekulargewicht (Benzol): Gef. 465

5) Lösungsmittel Alkohol/Chloroform 3 : 1

1.92 g (5 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 250 ccm Lösungsmittelgemisch (Alkohol/Chloroform 3 : 1) gelöst. Man gibt 1.53 g (15 mMol) Phenylacetylen in 50 ccm des gleichen Lösungsmittels zu und schüttelt durch. Nach drei Tagen wird filtriert: 0.8 g brauner Niederschlag.

4.364 mg Substanz, 9.582 mg CO₂, 1.440 mg H₂O, 1.057 mg Rückstand
Gef. C 59.92 H 3.69 Pd 24.22 (R)

Eine Probe des Niederschlages wird in Dimethylformamid gelöst und filtriert. Mit Wasser wird die Substanz wieder ausgefällt.

3.757 mg Substanz, 8.426 mg CO₂, 1.430 mg H₂O, 0.933 mg Rückstand
Gef. C 61.20 H 4.26 Pd 24.83 (R)

6) Reduktion von Komplexen aus Phenylacetylen

4 g eines in Äther unlöslichen Komplexes aus Ansatz 1 werden mit 1 g Natriumboratan in Tetrahydrofuran/Wasser (9 : 1) reduziert. Nach Abklingen der Reaktion wird kurze Zeit auf dem Dampfbad erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Das ausgeätherte Reduktionsprodukt wiegt nach dem Trocknen 2.12 g. Es ist rotbraun und schmilzt von 55-58°.

3.130 mg Substanz, 10.00 mg CO₂, 1.78 mg H₂O
Gef. C 87.19 H 6.36
Molekulargewicht (Benzol): Gef. 739

Dieses Reduktionsprodukt wird in Benzol gelöst und durch eine 30 cm lange Säule von Aluminiumoxyd (nach Brockmann) laufen gelassen. Die durchgelaufene Substanz ist dunkelgelb und schmilzt von 160-180°.

2.289 mg Substanz, 7.660 mg CO₂, 1.340 mg H₂O
(C₈H₇)₂ (206.2) Ber. C 93.21 H 6.79
Gef. C 91.32 H 6.55
Molekulargewicht (Benzol): Gef. 196

Mol.-Gew. nach 15 Monaten erneut bestimmt: 1760

Die Reduktion von 1 g des in Äther löslichen Komplexanteils aus Versuch 4a in Tetrahydrofuran/Wasser mit Natriumboratan ergibt 0.5 g Reduktionsprodukt. Schmp. 70-90°.

3.921 mg Substanz, 12.479 mg CO₂, 2.130 mg H₂O
Gef. C 86.85 H 6.08

7) Versuch zur chromatographischen Reinigung eines Komplexes

Die Benzollösung von 2.5 g eines nach Versuch 5 dargestellten Komplexes läßt man durch eine 40 cm lange Säule von Aluminiumoxyd (Brockmann) laufen. Die durchgelaufene, braune, pulvrige Substanz ist palladiumfrei und schmilzt bei 60-70°. 0.16 g.

2.670 mg Substanz 8.635 mg CO₂, 1.360 mg H₂O
Gef. C 88.26 H 5.70
Mol.-Gew. (Benzol) Gef. 626

Übersicht (Molverhältnis der Ausgangsstoffe 1 : 3)

Lösungsmittel	Löslichkeit in Äther	% C	% H	% Pd	Verhältnis Pd : C ₈
50-proz. Essigsäure	schwer	59.34	3.54	23.24	1 : 2.83
	leicht	77.50	4.97	9.25	1 : 9.31
Benzol/Äther	1. Fraktion	47.68	3.18	32.83	1 : 1.57
	2. Fraktion	48.94	3.32	31.94	1 : 1.70
Chloroform		63.99	4.07	20.38	1 : 3.49
Chloroform		59.12	3.70	23.19	1 : 2.84
Äthanol	schwer	50.04	3.39	33.19	1 : 1.68
	leicht	72.86	4.83	13.43	1 : 6.03
Äthanol	schwer	63.25	4.19	22.65	1 : 3.10
	leicht	79.25	5.26	6.97	1 : 12.63
Alkohol/Chloroform		59.92	3.69	24.22	1 : 2.75

Umsetzungen von Diphenylacetylen mit Bis-benzonitril-palladiumchlorid

Darstellung des Komplexes V

a. Ansatz im Verhältnis 3 Palladium : 4 Tolan

5.76 g (15 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 300 ccm Chloroform/Alkohol-Gemisch 3 : 1 gelöst, filtriert und mit 3.56 g (20 mMol) Diphenylacetylen (Tolan) vereinigt. Das Reaktionsgemisch wird drei Wochen bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann filtriert. 2.47 g rotbraune Kristalle werden erhalten. Aus dem Filtrat scheiden sich nach weiteren 14 Tagen noch 0.7 g Substanz ab. Ausbeute 3.17 g, entsprechend 51 % der Theorie. Zur Analyse wird wie immer bei Zimmertemperatur über Phosphor-pentoxyd bei 2 Torr getrocknet.

4.601 mg Substanz, 9.036 mg CO₂, 1.330 mg H₂O, 1.163 mg Rückstand
 C₅₆H₄₀Pd₃Cl₆ (1245.8) Ber. C 53.99 H 3.24 Pd 25.69
 Gef. C 53.60 H 3.23 Pd 25.28 (R)

b. Ansatz mit Tolanüberschuß

3.84 g (10 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 150 ccm Chloroform/Alkohol-Gemisch 3 : 1 gelöst und filtriert. Dazu werden 3.56 g (20 mMol) Tolan (50 % Überschuß) in 50 ccm Lösungsmittelgemisch gegeben und bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach vierzehn Tagen wird der rotbraune, kristalline Niederschlag abfiltriert, mit Lösungsmittelgemisch gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag wird mit heißem Ben-

zol extrahiert; im Extrakt sind 0.10 g Hexaphenylbenzol enthalten. Ausbeute 3.74 g Komplex V (90 % d. Th.).

Schmp. ab 280° Dunkelfärbung und Zusammensintern, bei 305-307° Schmelzen unter Zersetzung.

4.528 mg Substanz,	8.879 mg CO ₂ ,	1.300 mg H ₂ O
203.21 mg Substanz,	52.29 mg Pd,	143.93 mg AgCl
C ₅₆ H ₄₀ Pd ₃ Cl ₆	Ber. C 53.99 H 3.24 Pd 25.69	Cl 17.08
	Gef. C 53.51 H 3.21 Pd 25.70	Cl 17.52

3.296 mg Substanz,	11.390 mg CO ₂ ,	1.652 mg H ₂ O
C ₄₂ H ₃₀ (534.7)	Ber. C 94.34 H 5.65	
	Gef. C 94.30 H 5.61	

Mol.-Gew. (Chloroform) Gef. 550

Das IR-Spektrum stimmt mit dem von Hexaphenylbenzol (52) überein; das UV-Spektrum in Dioxan zeigt Maxima bei 269 mμ (log ε = 4.31) und 247 mμ (log ε = 4.67, Schulter). Der Schmp. von 438-440° stimmt mit dem Literatur-schmp. (64) überein.

Beim Ansatz a im Molverhältnis 3 : 4 kann keine Bildung von Hexaphenylbenzol festgestellt werden, bei dem Ansatz b mit einem Tolanüberschuß ist dagegen die Ausbeute an Verbindung V erheblich besser. Das UV-Spektrum dieser Verbindung in Methylenchlorid zeigt Maxima bei 392 mμ (log ε = 4.50), 322.5 mμ (log ε = 4.81, Schulter) und bei 244 mμ (log ε = 4.72, Schulter).

Der Komplex V ist in Dimethylformamid gut löslich, zersetzt sich aber in der Lösung langsam; mit Äther läßt sich die Verbindung aus der Lösung wieder ausfällen. V ist unlöslich in Wasser, Tetrahydrofuran, Aceton, Äther, Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Methylenchlorid und Chloroform. In Chloroform/Chlorwasserstoff ist die Löslichkeit etwa 0.2 g/100 ccm, geringe Mengen Alkohol erhöhen die Löslichkeit dabei beträchtlich. Nach Verdampfen des Chlorwasserstoffs fällt die Verbindung unverändert wieder aus. Der Komplex ist beständig gegen heiße konz. Natronlauge, in siedendem Alkohol zersetzt er sich allmählich.

Reduktion des Komplexes V mit Natriumboranat: 1.2.3.4-Tetraphenylbutadien

1.0 g des Komplexes V werden in 100 ccm Tetrahydrofuran angeschlämmt und mit 0.5 g Natriumboranat und 20 ccm Wasser versetzt. Nach zehn Minuten werden weitere 80 ccm Wasser zugegeben und es wird zehn Minuten auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Palladium abfiltriert, mit Wasser, wenig Aceton, dann mit Äther gewaschen. Das Filtrat wird dreimal ausgeäthert, die gelbe Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es scheiden sich farblose Prismen ab, die aus Äther umkristallisiert werden. Ausbeute 90 mg (15, 8 % d. Th). Schmp. 183°.

3.567 mg Substanz, 12.233 mg CO₂, 1.975 mg H₂O

C₂₈H₂₂ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.17

Gef. C 93.59 H 6.19

Mol.-Gew. (Benzol) Gef. 361

Das UV-Spektrum dieses Kohlenwasserstoffs in Dioxan zeigt Maxima bei 331 mμ (log ε = 4.55) und 228.5 mμ (log ε = 4.27, Schulter). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem eines authentischen Musters von 1.2.3.4-Tetraphenylbutadien, dargestellt aus Tolan nach einer Methode von L. I. Smith und H. H. Hoehn (65), der Mischschmelzpunkt ergibt keine Depression. Schmp. nach Literaturangabe (66) 183-184°.

Die gelbe ätherische Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Diese Lösung wird durch eine 30 cm lange Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Nach dem Abziehen des Benzols bleibt eine gelbe, zähe Substanz zurück, die nicht kristallisiert. Schmp. 40-45°.

2.810 mg Substanz, 9.606 mg CO₂, 1.580 mg H₂O

Gef. C 93.29 H 6.29

Mol.-Gew. (Benzol) Gef. 402

Oxydation des Komplexes V mit Salpetersäure: cis-Dibenzoylstilben

0.7 g V werden unter Erwärmen auf ca. 90° in 35 ccm Dimethylformamid gelöst. Nach dem Abkühlen wird das gleiche Volumen konz. Salpetersäure zugefügt. Nach 1-2 Stunden beginnt sich ein gelbliches Kristallinat abzuscheiden. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 0.43 g (99 % d. Th). Das Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmp. von 215° stimmt nach Schmp. und Mischschmelzpunkt mit einem nach (53) hergestellten Muster überein.

2.825 mg Substanz, 8.942 mg CO₂, 1.310 mg H₂O

C₂₈H₂₀O₂ (388.5) Ber. C 86.57 H 5.19

Gef. C 86.38 H 5.19

Mol.-Gew. (Chloroform) Gef. 394

Eine Probe der Substanz wird in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgefällt, mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abgezogen und die Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Es bilden sich farblose Nadeln vom Schmp. 171°. Dieses Produkt hat das gleiche IR-Spektrum wie Tetraphenylfuran (Lepiden), dargestellt nach einer Methode von N. Zinin (53); Schmp. nach Lit. 175°. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Oxydation des Komplexes V mit Königswasser: cis-Dibenzoylstilben

3.9 g V werden in 100 ccm Königswasser 20 Minuten erhitzt. Das Reaktions-

gemischt wird in 1 l Wasser gegossen und der hellgelbe Niederschlag von 2.1 g (86 % d. Th) abfiltriert. Die Substanz wird aus Eisessig umkristallisiert und man erhält ein blaßgelbes Kristallisat vom Schmp. 210-211°. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab 400. Das IR-Spektrum dieser Verbindung stimmt mit dem von cis-Dibenzoylstilben überein.

Eine Probe des Kristallisates wird zwei Stunden in absolutem Alkohol bis zur völligen Lösung erhitzt und filtriert. Die nach längerem Stehen gebildeten farblosen Kristalle werden abfiltriert. Schmp. 150.5-151.5°; Lit.-Angabe (57): 153°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem von Verbindung VIII (2.4-Diäthoxy-tetraphenyl-2.4-dihydrofuran) überein.

Pyrolyse des Komplexes V

a) Pyrolyse unter Druck: 1.4-Dichlor-1.2.3.4-tetraphenylbutadien und Tetraphenylfuran

3.8 g V werden mit 50 ccm Benzol acht Stunden im Bombenrohr auf 240° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert; der Rückstand ergibt nach dem Glühen 0.9 g Palladium. Das braune Filtrat wird eingengt und durch eine 40 cm lange Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Nach Abziehen des Benzols bleibt eine braune, zähe Masse zurück. Mit Äther aufgenommen, scheiden sich 2.2 g (84 % d. Th.) einer farblosen Substanz ab. Es wird dreimal aus Äther umkristallisiert. Das 1.4-Dichlor-1.2.3.4-tetraphenylbutadien stellt farblose Prismen vom Schmp. 181.5° (Lit. Schmp. (5) 183°) dar.

3.240 mg Substanz,	9.340 mg CO ₂ ,	1.350 mg H ₂ O
C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ (427.4)	Ber. C 78.69	H 4.71
	Gef. C 78.67	H 4.66

Mol.-Gew. (Benzol) Gef. 428

Das UV-Spektrum des Diens in Dioxan zeigt zwei flache Maxima bei 275.7 mμ (log ε = 4.22) und 228.3 mμ (log ε = 4.40, Schulter).

Die gelbe ätherische Mutterlauge wird mit Aktivkohle erwärmt und filtriert. Nach dem Einengen des Filtrates scheiden sich nach einiger Zeit farblose Kristalle von Tetraphenylfuran ab, die aus Methylenchlorid mehrmals umkristallisiert werden.

Schmp. 170-171°. Ausbeute: 90 mg (4 % d. Th.).

2.828 mg Substanz,	9.364 mg CO ₂ ,	1.350 mg H ₂ O
C ₂₈ H ₂₀ O (372.5)	Ber. C 90.29	H 5.41
	Gef. C 90.36	H 5.34

Mol.-Gew. (Benzol) Gef. 382

Das UV-Spektrum in Dioxan zeigt Maxima bei 323.5 mμ (log ε = 4.29), 256 mμ (log ε = 4.26, Schulter) und bei 232.5 mμ (log ε = 4.38).

b) Pyrolyse im Vakuum: 1.4-Dichlor-1.2.3.4-tetraphenylbutadien

5.5 g V werden in einem Sublimationsrohr im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ Torr) bis 330° erhitzt. Es entsteht nur wenig gelbes Sublimat. Der Rückstand wird mit Benzol extrahiert, das gelbe Sublimat in Benzol gelöst. Die vereinigten Benzollösungen werden durch eine 40 cm lange Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Das Benzol wird abgezogen, der Rückstand mit Eisessig aufgenommen und filtriert. Aus der Lösung kristallisieren 0.6 g ockerfarbiger Niederschlag aus, nach längerem Stehen aus der Mutterlauge noch 0.5 g. Aus Methylenchlorid werden gelbliche Kristalle vom Schmp. 180° erhalten, die nach Spektrum, Analyse und Mol.-Gew. mit dem unter a) beschriebenen 1.4-Dichlor-1.2.3.4-tetraphenylbutadien identisch sind. Rohausbeute 29 % d. Th.

Überführung der Verbindung V in den gelben Komplex VI

0.5 g des Komplexes V werden in 40 ccm Dimethylformamid gelöst und filtriert. Dazu werden 60 ccm Wasser gegeben, der ausfallende gelbe, feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.41 g (99 % d. Th.). Schmp. $160-161^{\circ}$ unter Zersetzung.

172.41 mg Substanz,	48.50 mg AgCl
3.461 mg Substanz, 8.162 mg CO_2 , 1.290 mg H_2O , 0.723 mg Rückstand	
$(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{PdOHCl})_2$ (1031.3) Ber.	C 65.20 H 4.10 Pd 20.68 Cl 6.87
	Gef. C 64.36 H 4.17 Pd 20.89 (R) Cl 6.96

Das UV-Spektrum in Methylenchlorid hat Maxima bei 377.4 m μ ($\log \epsilon = 3.96$, Schulter) und bei 281.7 m μ ($\log \epsilon = 4.65$).

VI löst sich zunächst leicht in Aceton, Chloroform und Methylenchlorid, fällt aber nach kurzer Zeit wieder schwerlöslich aus. Nach den Analysen dieser Produkte kann man annehmen, daß sich ein Lösungsmittelmolekül angelagert hat:

a) Der Komplex VI wird in Chloroform gelöst und mit tiefsiedendem Petroläther ausgefällt.

3.625 mg Substanz, 8.199 mg CO_2 , 1.300 mg H_2O , 0.660 mg Rückstand	
$(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{PdOHCl})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ Ber.	C 61.40 H 3.89 Pd 19.13
(1150.7) Gef.	C 61.72 H 4.01 Pd 18.21 (R)
Mol.-Gew. (Chloroform) Gef.	1229 (wegen der schlechten Löslichkeit ist hier die Fehlergrenze relativ hoch).

b) Der Komplex VI wird in Aceton gelöst, nach kurzer Zeit fällt ein schwerlöslicher, gelber und kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wird.

3.256 mg Substanz, 7.799 mg CO₂, 1.250 mg H₂O, 0.686 mg Rückstand
 (C₂₈H₂₀PdOHCl)₂ · C₃H₆O Ber. C 65.05 H 4.44 Pd 19.60
 (1089.3) Gef. C 65.35 H 4.30 Pd 21.07 (R)

Eine Probe der Verbindung VI wird in Dimethylformamid gelöst, filtriert und mit der gleichen Menge konz. Salzsäure versetzt. Es entsteht ein tief-roter Niederschlag, dessen IR-Spektrum identisch ist mit dem von Komplex II.

Zersetzung von V mit Pyridin: 2.5-Diäthoxy-tetraphenyldihydrofuran und Tetraphenylfuran

1 g der Verbindung V wird in 50 ccm Pyridin unter Erwärmen gelöst, warm filtriert und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Das ausgeschiedene Kristallisat wird abgetrennt, mit Pyridin und Petroläther gewaschen: 0.59 g blaßgelber Niederschlag von Bis-pyridin-palladiumchlorid (73 % d. Th.). Schmp. 283° (Zers.).

3.195 mg Substanz, 4.257 mg CO₂, 0.890 mg H₂O, 1.008 mg Rückstand
 (C₅H₅N)₂PdCl₂ (335.7) Ber. C 35.77 H 3.00 Pd 31.77
 Gef. C 36.36 H 3.12 Pd 31.55 (R)
 Mol.-Gew. (Chloroform) Gef. 327

Die Mutterlauge wird zur Trockene gebracht, mit Benzol aufgenommen und filtriert; 0.48 g dunkelgelbe Substanz bleiben zurück. Ein Teil dieser Substanz wird mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert, man erhält ein farbloses Kristallisat vom Schmp. 151-152° (2.5-Diäthoxy-tetraphenyl-dihydrofuran (VIII), Lit. Schmp. (57) 153-155°).

3.226 mg Substanz, 9.863 mg CO₂, 1.940 mg H₂O
 C₃₂H₃₀O₃ (462.6) Ber. C 83.12 H 6.44
 Gef. C 83.43 H 6.73
 Mol.-Gew. (Benzol) Gef. 462

Das Benzolfiltrat ergibt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 0.26 g gelbes Produkt. Diese Substanz wird in absol. Alkohol aufgenommen und filtriert (Rückstand Bis-pyridin-palladiumchlorid), aus dem Filtrat scheidet sich beim Einengen eine Verbindung ab, deren IR-Spektrum mit dem von Tetraphenylfuran identisch ist.

Nach einer Vorschrift von R. E. Lutz (57) werden 57 mg VIII in 6 ccm 80-proz. Äthanol und 0.5 ccm konz. Salzsäure sechs Stunden lang unter Rückfluß erhitzt; 45 mg Substanz (94 % d. Th.) werden abfiltriert vom Rohschmelzpunkt 211° und dem IR-Spektrum von cis-Dibenzoylstilben.

Zersetzung von V in Pyridin und Dimethylsulfoxyd unter Stickstoff

a) Messung des UV-Spektrums der palladiumfreien Lösung

4 mg V werden in 5 ccm Pyridin in einer geschlossenen Apparatur, die dreimal evakuiert und mit gereinigtem Stickstoff gefüllt wurde, unter Stickstoff gelöst. Nach 5 Minuten werden 30 ccm Cyclohexan zugegeben (beide Lösungsmittel wurden vorher eine halbe Stunde unter Stickstoff gekocht) und nach weiteren 5 Minuten unter Stickstoff durch eine Glasfritte G 3 filtriert. Das gelbe Filtrat wird unter Luftausschluß in eine Küvette gefüllt und verschlossen. In Abständen von 0.5, 4, 28 und 72 Stunden nach Beginn des Versuches werden UV-Spektren aufgenommen. (Abb. 4 S. 21)

b) Abfangversuch mit N-Phenylmaleinimid

2.0 g V und 0.6 g N-Phenylmaleinimid werden in einer geschlossenen Apparatur unter Stickstoff (wie oben beschrieben) mit 10 ccm Pyridingerührt. Nach zwei Stunden wird unter Luftausschluß 40 ccm Cyclohexan zugegeben und noch eine Stunde gerührt. An Luft wird vom schmierigen Rückstand abgegossen, der Rückstand mit Methylenchlorid gelöst und mit Petroläther gefällt: 0.46 g Niederschlag. Das Filtrat wird eingedampft, mit wenig Methylenchlorid gelöst und durch wachsende Äthanolzugabe in 9 Fraktionen geteilt. Auf Grund der IR-Spektren und der Dünnschichtchromatogramme (Methylenchlorid mit 40 % Essigester) werden die Fraktionen in zwei Gruppen geteilt: ein Teil wird in Cyclohexan mit Aktivkohle erhitzt und filtriert, eine gelbbraune, amorphe Substanz wird erhalten. Der andere Teil wird in Benzol gelöst und mit 10 % Methylenchlorid über Aluminiumoxyd chromatographiert, es ergeben sich drei Fraktionen, die palladiumhaltig und nicht sauber sind.

c) Abfangversuche mit Maleinsäurediäthylester

4.0 g V werden mit 1.2 g Maleinsäurediäthylester und 15 ccm Pyridin zwei Stunden unter Stickstoff (wie unter a beschrieben) gerührt und dann an Luft filtriert; Rückstand 0.8 g (Bis-pyridin-palladiumchlorid). Das Filtrat wird mit verd. Salzsäure und Methylenchlorid ausgeschüttelt und die abgetrennte Methylenchlorid-Lösung eingedampft; 4.2 g dunkelgelber Rückstand. Dieser Rückstand wird im HV (10^{-2} Torr) erhitzt. Es werden 0.4 g Maleinsäurediäthylester und ein brauner, zäher Anteil erhalten, aus dem kein Kristallisat zu gewinnen war.

Zersetzung von V in Dimethylsulfoxyd: cis-Dibenzoylstilben und Bis-dimethylsulfoxyd-palladiumchlorid

Eine Probe von Verbindung V wird in wenig Dimethylsulfoxyd unter Erwärmen gelöst und an der Luft stengelassen. Nach einiger Zeit kristallisieren blaßgelbe und daneben dunkelgelbe Kristalle aus. Durch Extraktion des abfiltrierten Kristallisates mit Methanol kann der dunkelgelbe Anteil abgetrennt

werden. Die in Methanol unlöslichen blaßgelben Kristalle werden aus Eisessig umkristallisiert und stimmen nach IR-Spektrum, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit cis-Dibenzoylstilben überein. Durch Einengen der Methanol-Lösung kann eine dunkelgelbe, grobkristalline Substanz vom Schmp. 195-197° isoliert werden, bei der es sich um Bis-dimethylsulfoxyd-palladiumchlorid handelt. Diese Substanz ist in Methylenchlorid, Chloroform, Methanol, Äthanol und Eisessig löslich, in Äther, Petroläther, Benzol und Wasser ist sie unlöslich.

5.961 mg Substanz, 3.186 mg CO₂, 1.890 mg H₂O, 1.875 mg Rückstand
 $C_4H_{12}S_2O_2PdCl_2$ Ber. C 14.39 H 3.62 Pd 31.95
 Gef. C 14.59 H 3.55 Pd 31.45 (R)

Umwandlung von Komplex V in Komplex II

250.0 mg des Komplexes V werden in 25 ccm Dimethylformamid gelöst und filtriert (Rückstand 17.2 mg). Das Filtrat wird mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und der ausgefallene rote Niederschlag abfiltriert. Ausbeute nach dem Trocknen 199.3 mg Komplex II (Theorie 199.6 mg).

4.552 mg Substanz, 10.471 mg CO₂ 1.540 mg H₂O
 0.80 g Substanz, 156.82 mg Pd 416.8 mg AgCl
 $(C_{28}H_{20}PdCl_2)_n$ Ber. C 62.97 H 3.77 Pd 19.98 Cl 13.28
 Gef. C 62.77 H 3.79 Pd 19.60 Cl 12.89

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum von Komplex II. Das UV-Spektrum in Methylenchlorid zeigt Maxima bei 392 m μ (log ϵ = 4.41), 322.5 m μ (log ϵ = 4.72), 277.7 m μ (log ϵ = 4.51, Schulter) und 253 m μ (log ϵ = 4.60, Schulter).

Das gelbe Filtrat wird eingeeengt, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit Natriumborant reduziert. Das ausgefällte Palladium wird eine halbe Stunde bei 1000° geglüht und gewogen. Auswaage 21.2 mg Palladium (Theorie 19.9 mg Palladium)

Reaktionen des Komplexes II

a) Beim Erwärmen des oben erhaltenen Komplexes II mit Alkohol wird die Substanz hellgelb, es entsteht der von A. T. Blomquist (5) beschriebene Komplex VII mit einer starken IR-Absorptionsbande bei 9.4 μ .

2.750 mg Substanz, 6.756 mg CO₂, 1.300 mg H₂O, 0.544 mg Rückstand
 $(C_{30}H_{25}OPdCl)_n$ Ber. C 66.27 H 4.63 Pd 19.62
 Gef. C 67.04 H 5.29 Pd 19.78

Das UV-Spektrum in Methylenchlorid hat Maxima bei 384.6 m μ (log ϵ = 4.00,

Schulter) und 285.7 m μ ($\log \xi = 4.64$).

VII läßt sich durch Lösen in Dimethylformamid und Zugabe von konz. Salzsäure in den Komplex II zurückführen.

b) Bei der Reduktion mit Natriumborarat in Tetrahydrofuran entstehen als Reduktionsprodukt neben Palladium farblose Kristalle vom Schmp. 184°. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem von 1.2.3.4-Tetraphenylbutadien. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

c) 0.1 g Verbindung II werden in 20 ccm Dimethylformamid gelöst und mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure versetzt. Nach einer Stunde scheiden sich 50 mg (69 % d. Th.) blaßgelbe Kristalle ab. Umkristallisiert aus Eisessig, Schmp. 214°. Das IR-Spektrum ist mit dem von cis-Dibenzoylstilben identisch.

3.388 mg Substanz,	10.706 mg CO ₂ ,	1.610 mg H ₂ O
C ₂₈ H ₂₀ O ₂	(388.5)	Ber. C 86.57 H 5.19
		Gef. C 86.23 H 5.32

d) Beim Lösen von II in Dimethylformamid und Versetzen der Lösung mit Wasser entsteht eine gelbe, kristalline Verbindung, die nach Analyse, IR- und UV-Spektrum und Schmelzpunkt mit der Verbindung VI identisch ist.

Behandlung von V mit trockenem Chlorwasserstoff und Tolan

a) Durch eine Aufschlammung von 0.7 g Verbindung V in 150 ccm absol. Benzol wird bei 20° 18 Stunden lang getrockneter Chlorwasserstoff geleitet. Der Komplex geht in Lösung und fällt beim Abdampfen des Chlorwasserstoffs wieder aus. Es werden 0.64 g zurückgewogen. IR-Spektrum und Analyse sind gleich dem Ausgangsprodukt.

3.500 mg Substanz,	6.818 mg CO ₂ ,	1.010 mg H ₂ O
	Ber. C 53.99	H 3.24
	Gef. C 53.16	H 3.23

b) 150 mg des Komplexes V werden in 100 ccm Chloroform 4 Stunden lang mit getrocknetem Chlorwasserstoff behandelt. Nach dem Filtrieren scheiden sich nach einiger Zeit orangefarbene Kristalle ab, die im IR-Spektrum und in der Analyse mit dem Ausgangsprodukt übereinstimmen.

3.650 mg Substanz,	7.140 mg CO ₂ ,	1.070 mg H ₂ O,	0.956 mg Rückstand
Ber.	C 53.99	H 3.24	Pd 25.69
Gef.	C 53.38	H 3.28	Pd 26.19 (R)

c) 1.24 g Verbindung V (1 mMol berechnet auf C₅₆H₄₀Pd₃Cl₆) werden in 500 ccm getrocknetem Chloroform unter Durchleiten von trockenem Chlorwasser-

stoff gelöst; dazu werden 0.43 g (2.4 mMol) Tolan gegeben. Man leitet noch zwei Stunden lang Chlorwasserstoff durch und läßt verschlossen über Nacht stehen. Durch Filtrieren werden 1.18 g orangefarbene Kristalle erhalten, die im IR-Spektrum und in der Analyse mit dem Ausgangsprodukt übereinstimmen.

4.326 mg Substanz, 8.437 mg CO₂, 1.190 mg H₂O, 1.125 mg Rückstand
 Ber. C 53.99 H 3.24 Pd 25.69
 Gef. C 53.22 H 3.08 Pd 26.01 (R)

d) 1.24 g V werden in 500 ccm Chloroform unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff gelöst; dazu werden 0.43 g Tolan gegeben; es wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und gleichzeitig trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wird unter Einleitung von Chlorwasserstoff abgekühlt und nach Abdampfen des Chlorwasserstoffs filtriert. Es werden 1.06 g zurückgewogen, der Niederschlag stimmt im IR-Spektrum und in der Analyse mit dem Ausgangsprodukt überein.

4.051 mg Substanz, 7.868 mg CO₂, 1.180 mg H₂O, 1.045 mg Rückstand
 Ber. C 53.99 H 3.24 Pd 25.69
 Gef. C 53.00 H 3.26 Pd 25.80(R)

Darstellung des Komplexes C₂₈H₂₀PdBr₂

a) Aus Verbindung V

473 mg V werden in 20 ccm Dimethylformamid gelöst, filtriert und mit 60 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Der gebildete dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 460 mg (97 % d. Th.); Schmp. ab 305° unter Zersetzung.

3.843 mg Substanz, 7.568 mg CO₂, 1.110 mg H₂O, 0.640 mg Rückstand
 C₂₈H₂₀PdBr₂ (623.0) Ber. C 53.98 H 3.23 Pd 17.28
 Gef. C 53.74 H 2.23 Pd 16.65 (R)

b) Aus Komplex II

823 mg II werden in 100 ccm Dimethylformamid gelöst, filtriert und zum Filtrat 125 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Es bildet sich ein dunkelroter Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wird. Ausbeute 838 mg (87 % d. Th.). Analyse des Rohproduktes:

3.462 mg Substanz, 6.924 mg CO₂, 1.020 mg H₂O, 0.581 mg Rückstand
 C₂₈H₂₀PdBr₂ (623.0) Ber. C 53.98 H 3.23 Pd 17.28
 Gef. C 54.58 H 3.30 Pd 16.78 (R)

Darstellung des Komplexes I

a) Ansatz in Alkohol/Chloroform 3 : 1

15.35 g (0.04 Mol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 900 ccm absol. Alkohol gelöst und filtriert; dazu werden 14.25 g (0.08 Mol) Tolan in 300 ccm Chloroform gegeben. Nach zwei Tagen werden 18.9 g rotbrauner Niederschlag abfiltriert. Aus der Mutterlauge können noch 1.1 g Produkt isoliert werden. Ausbeute 19.1 g (93 % d. Th.). Ein Teil wird aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert.

4.191 mg Substanz, 10.125 mg CO₂, 1.840 mg H₂O, 0.818 mg Rückstand
(C₃₀H₂₅OPdCl)₂ (1087.4) Ber. C 66.27 H 4.63 Pd 19.62

Gef. C 65.93 H 4.91 Pd 19.52 (R)

Mol.-Gew. (in Chloroform) Gef. 1069

Das UV-Spektrum in Methylenchlorid zeigt flache Maxima bei 408 mμ (log ε = 3.67, Schulter), 282.5 mμ (log ε = 4.56, Schulter) und bei 253 mμ (log ε = 4.68).

b) Ansatz in Alkohol

11.52 g (30 mMol) Bis-benzonitril-palladiumchlorid werden in 1200 ccm absol. Alkohol gelöst und dazu 10.69 g (60 mMol) Tolan in 50 ccm Alkohol gegeben. Am nächsten Tag wird filtriert und der Niederschlag von 13.9 g im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat können durch Einengen noch 0.8 g gewonnen werden. Ausbeute 14.7 g (91 % d. Th.). Der Niederschlag wird aus Methylenchlorid/Alkohol umkristallisiert.

2.960 mg Substanz, 7.157 mg CO₂, 1.260 mg H₂O, 0.574 mg Rückstand
(C₃₀H₂₅OPdCl)₂ Ber. C 66.27 H 4.63 Pd 19.62

(1087.4) Gef. C 65.98 H 4.76 Pd 19.39 (R)

Reduktion des Komplexes I: 1-Äthoxy-1.2.3.4-Tetraphenylbutadien (III)

5 g I werden in wenig Methylenchlorid gelöst, mit 150 ccm Tetrahydrofuran und 15 ccm Wasser versetzt und mit 4 g Natriumboranat reduziert. Die Mischung wird noch 10 Minuten auf dem Dampfbad erwärmt, mit Wasser verdünnt und filtriert. Der Palladium-Rückstand wird nacheinander mit Aceton und Äther extrahiert. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organ. Lösungen werden eingeengt und der durchsichtige gelbe Rückstand mit wenig Eisessig aufgenommen. Es scheidet sich im Kühlschrank ein farbloser Niederschlag ab, der noch dreimal aus Eisessig umkristallisiert wird. Ausbeute 0.35 g (9,5 % d. Th.) farblose Nadeln von Schmp. 127°.

4.149 mg Substanz, 13.590 mg CO₂, 2.430 mg H₂O
C₂₈H₂₀OC₂H₆ (402.5) Ber. C 89.51 H 6.51

Gef. C 89.39 H 6.55

Mol.-Gew. (in Benzol) Gef. 403

Das UV-Spektrum in Dioxan zeigt Maxima bei 322.5 m μ (log ϵ = 4.27) und bei 228.4 m μ (log ϵ = 4.40). Das NMR-Spektrum in Schwefelkohlenstoff zeigt die Signale der Äthylgruppe bei τ = 7.03, der Methylgruppe bei τ = 9.27, der Phenylkerne bei τ = 2.9 und ein Protonensignal bei τ = 3.71 (Singulett). Die τ -Werte sind auf τ = 10 für Tetramethylsilan bezogen.

Überführung von III in 2.3.8-Triphenylbenzofulven (IV)

155 mg III werden in 45 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Salzsäure gelöst und drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank werden 80 mg einer gelben, kristallinen Substanz abfiltriert (58 % d. Th.). Schmp. 183°; Schmp. nach Literatur (65, 66) 183-184°.

3.128 mg Substanz, 10.717 mg CO₂, 1.590 mg H₂O
C₂₃H₂₀ (356.5) Ber. C 94.33 H 5.65
Gef. C 93.50 H 5.69
Mol.-Gew. (in Benzol) Gef. 356

Reaktionen von Komplex I in Dimethylformamid

a) 1.2 g I werden in Dimethylformamid gelöst, filtriert und mit Wasser ausgefällt. 1.05 g gelbe Substanz werden abfiltriert und aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Schmp. oberhalb 170° unter Zersetzung.

2.770 mg Substanz, 6.782 mg CO₂, 1.220 mg H₂O
(C₃₀H₂₅OPdCl)₂ (1087.4) Ber. C 66.28 H 4.63
Gef. C 66.81 H 4.93

Das IR-Spektrum ist mit dem des Ausgangsmaterials identisch.

b) 0.5 g I werden in Dimethylformamid gelöst und mit konz. Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert. Ausbeute 0.46 g. Das gelbe Produkt unterscheidet sich nicht von der Ausgangsverbindung.

c) 0.83 g I werden in 40 ccm Dimethylformamid gelöst und mit 40 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Die Lösung erwärmt sich, der beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser ausfallende Niederschlag wird aus Eisessig umkristallisiert: 0.12 g blaßgelbe Substanz (20 % d. Th.). Die Verbindung hat gleiches IR-Spektrum und gleichen Schmelzpunkt wie cis-Dibenzoylstilben. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Überführung des Komplexes I in Komplex II

0.78 g I werden in 400 ccm Chloroform 1 Stunde lang mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, die Lösung wird über Nacht verschlossen stehen gelassen. Nach Abdampfen des Chlorwasserstoffs und Einengen der Lösung werden 0.69 g rohe Substanz erhalten (90 % d. Th.).

Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem des Komplex II.

3.783 mg Substanz, 8.550 mg CO₂, 1.290 mg H₂O, 0.816 mg Rückstand
 (C₂₈H₂₀PdCl₂)_n Ber. C 62.97 H 3.77 Pd 19.98
 Gef. C 61.68 H 3.82 Pd 21.57 (R)

Analysenmethode zur Bestimmung von Palladium und Chloridion in Komplexen

Um Palladium und Chlor in den Palladiumchlorid-Komplexen nebeneinander zu bestimmen, ergibt sich nach eingehenden Versuchen als günstige Methode die Zersetzung der Komplexe mit Natriumborant. Wasser eignet sich als Reaktionsmedium, soweit die Komplexe darin löslich sind oder davon benetzt werden. Dieses Verfahren ist z. B. bei den aus Propargylalkohol dargestellten Komplexen zweckmäßig. In anderen Fällen hat sich eine Lösung oder Anschlammung der feingeriebenen Substanz in Tetrahydrofuran und anschließende Zugabe von 10 - 15 % Wasser, da Natriumborant in Tetrahydrofuran nur zu 0.1 % löslich ist, gut bewährt. Auch andere Lösungsmittel, die nicht mit Natriumborant reagieren, sind geeignet. Die Natriumborant-Menge wird so bemessen, daß ein großer Überschuß vermieden wird. Nach Abklingen der lebhaften Reaktion wird mit Wasser verdünnt und etwa 10 - 20 Minuten auf dem Dampfbad erwärmt, um den größten Teil des Lösungsmittels zu entfernen. Das ausgeschiedene Palladium wird auf einem Filtertiegel gesammelt und mit heißem destillierten Wasser gut gewaschen. Der Filtertiegel wird eine halbe bis eine Stunde bei 1000° geglüht. Das zum großen Teil am Palladiumniederschlag haftende organische Reduktionsprodukt kann man gewinnen, wenn man ihn vor dem Waschen mit Wasser mit Lösungsmitteln extrahiert.

Das wässrige Filtrat vom Palladium Niederschlag wird mit konz. Salpetersäure angesäuert (etwa pH 3) - die Säure zerstört gleichzeitig noch vorhandene Natriumborantreste - und das Chloridion auf dem üblichen Weg gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt.

Die Komplexe mit Propargylalkohol und Butindiol lassen sich mit Natriumborant leicht in Wasser zersetzen, Die Phenylacetylen- und Tolankomplexe werden von Wasser nicht benetzt, sie werden in Tetrahydrofuran/Wasser-Lösung zersetzt.

Zur Kontrolle der Streuung werden von einem Komplex aus Propargylalkohol vier Analysen gemacht:

Einwaage	Auswaage Pd	% Pd	Auswaage AgCl	% Cl
225.90 mg	66.98 mg	29.65	157.85 mg	17.29
251.42 mg	74.97 mg	29.75	173.57 mg	17.08
188.08 mg	57.76 mg	30.71	129.67 mg	17.05
201.90 mg	62.33 mg	30.87	146.92 mg	18.00

Zur Kontrolle der Genauigkeit sei die Analyse des Bis-benzonitril-Palladiumchlorids angeführt:

184.71 mg Substanz,	51.00 mg Pd,	137.14 mg AgCl
C ₁₄ H ₁₀ N ₂ PdCl ₂ (383.8)	Ber. Pd 27.80	Cl 18.47
	Gef. Pd 27.61	Cl 18.41

Literaturverzeichnis

- 1) F. C. Phillips, Z. anorg. allg. Chem. 6, 229 (1894)
- 2) H. Erdmann und P. Köthner, Z. anorg. allg. Chem. 18, 48 (1898)
- 3) O. Makowka, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 824 (1908)
- 4) L. Malatesta, G. Santarella, L. Vallarino und F. Zingales,
Rend. Accad. Lincei Cl. Sci. (8), 27, 230 (1959);
Angew. Chem. 72, 34 (1960)
- 5) A. T. Blomquist und P. M. Maitlis, J. Amer. chem. Soc. 84, 2329 (1962)
- 6) J. Kratzer, Dissert. Universität München 1960
- 7) R. Criegee und G. Schröder, Angew. Chem. 71, 70 (1959);
Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959)
- 8) M. Avram, E. Marica und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 92, 1088 (1959)
- 9) H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel, J. chem. Soc. 1956, 1969
- 10) M. J. S. Dewar, Bull. Soc. chim. France 18, C 79 (1951)
- 11) J. Chatt und L. A. Duncanson, J. chem. Soc. 1953, 2939
- 12) G. E. Coates und F. Glocking in H. Zeiss,
Organometallic Chemistry, New York 1960, S. 426
- 13) J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. 1960, 1718
- 14) G. E. Coates, D. Blake und G. Calvin, Proc. chem. Soc. 1959, 396
- 15) G. Calvin und G. E. Coates, J. chem. Soc. 1960, 2008
J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. 1959, 705 und 4020
- 16) R. Nast, Angew. Chem. 72, 26 (1960)
- 17) R. Nast und K. Vester, Z. anorg. allg. Chem. 279, 146 (1955)
- 18) J. St. Anderson, J. chem. Soc. 1936, 1042
- 19) M. S. Kharasch und T. A. Ashford, J. Amer. chem. Soc. 58, 1733 (1936)
- 20) I. I. Chernyaev und A. D. Helman, C. A. 32, 445 (1938);
Ann. secteur platine, Inst. chim. gén. USSR, 14, 77 (1937)
- 21) J. Chatt, L. A. Duncanson und R. G. Guy, Chem. and Ind. 1959, 430
- 22) J. Chatt, R. G. Guy und L. A. Duncanson, J. chem. Soc. 1961, 827
- 23) J. F. Tilney-Bassett, J. chem. Soc. 1961, 577
- 24) J. Chatt, G. A. Rowe und A. A. Williams, Proc. chem. Soc. 1957, 208
- 25) H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, H. Greenfield, R. A. Friedel
und J. Wotiz J. Amer. chem. Soc. 76, 1457 (1954)
- 26) J. F. Tilney-Bassett und O. S. Mills, J. Amer. chem. Soc. 81, 4757 (1959)
- 27) W. G. Sly, J. Amer. chem. Soc. 81, 18 (1959)
- 28) W. Hübel, E. H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krüerke,
D. A. Brown, G. D. S. King und C. Hoogzand,
J. Inorg. Nuclear Chem. 9, 204 (1959)
- 29) W. Hübel und E. H. Braye, J. Inorg. Nuclear Chem. 10, 250 (1959)
- 30) U. Krüerke, C. Hoogzand und W. Hübel, Chem. Ber. 94, 2817 (1961)
- 31) P. M. Maitlis und M. L. Games, Canad. J. Chem. 42, 183 (1964)
- 32) L. M. Vallarino und G. Santarella, Gazz. chim. ital. 94, 252 (1964)
- 33) P. M. Maitlis, D. Pollock, M. L. Games und W. J. Pryde,
Canad. J. Chem. im Druck

- 34) L. F. Dahl und W. E. Oberhansli, Berichte vom VIII. internationalen Kongreß der Koordinations Chem., Wien, 1964, 242
- 35) F. Zingales, Annali di Chimica 1962, 1174
- 36) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel
Liebigs Ann. 560, 1 (1948)
- 37) G. N. Schrauzer und S. Eichler, Chem. Ber. 95, 550 (1962)
- 38) L. B. Luttinger, Chem. and Ind. 1960, 1135;
J. org. Chem. 27, 1591 (1962)
- 39) M. L. H. Green, M. Nehmé und G. Wilkinson,
Chem. and Ind. 1960, 1136
- 40) D. Bryce-Smith, Chem. and Ind. 1964, 239
- 41) W. Reppe und W. J. Schweckendiek, Liebigs Ann. 560, 104 (1948)
- 42) J. R. Leto und M. F. Leto, J. Amer. chem. Soc. 83, 2944 (1961)
- 43) L. S. Meriwether, E. C. Colthup und G. W. Kennerly, J. org. Chem. 26,
5163 (1961)
- 44) G. Natta, G. Mazzanti und P. Corradini, Atti accad. naz. Lincei,
Rend. Cl. sci. fis. mat. e nat. (8), 25, 3 (1958)
- 45) E. F. Lutz, J. Amer. chem. Soc. 83, 2551 (1961)
- 46) A. F. Donda, E. Cervone und M. A. Biancifiore, Recueil 81, 585 (1962)
- 47) H. W. Sternberg, R. Markby und I. Wender,
J. Amer. chem. Soc. 82, 3638 (1960)
- 48) H. Zeiss und W. Herwig, J. Amer. chem. Soc. 80, 2913 (1958)
- 49) H. Zeiss, W. Herwig und W. Metlesics,
J. Amer. chem. Soc. 81, 6203 (1959)
- 50) W. E. Daniels, J. org. Chem. 29, 2936 (1964)
- 51) Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicus, H. Hellman und
W. Brenner, Chem. and Ind. 1961, 2004
- 52) H. P. Fritz, Z. Naturforsch. 16b, 415 (1961)
- 53) N. Zinin, J. prakt. Chem. 1, 101, 160 (1867)
- 54) H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 83, 2194 (1961)
- 55) I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik und J. K. Syrkin,
Izv. Akad. SSSR 1964, 775
- 56) R. Gmür, Diplomarb. Universität München 1961
- 57) R. E. Lutz und M. G. Reese, J. Amer. chem. Soc. 81, 3397 (1959)
- 58) H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 83, 2195 (1961)
- 59) R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703 (1962)
- 60) P. M. Maitlis und F. G. A. Stone, Proc. chem. Soc. 1962, 330
- 61) H. H. Freedman und D. R. Petersen, J. Amer. chem. Soc. 84, 2837 (1962)
- 62) H. P. Thronsdon, P. J. Wheatley und H. Zeiss,
Proc. chem. Soc. 1964, 357
- 63) M. S. Kharasch, R. C. Seyler und F. R. Mayo,
J. Amer. chem. Soc. 60, 882 (1938)
- 64) G. Büchi, C. W. Perry und E. W. Robb, J. org. Chem. 27, 4106 (1962)
- 65) L. I. Smith und H. H. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. 63, 1184 (1941)
- 66) A. Orechoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 89 (1914)

Lebenslauf

Am 24. Mai 1929 wurde ich als Sohn des Diplom-Ingenieurs Hannes Neugebauer und seiner Ehefrau Margarete, geb. Zimmer in Dessau geboren. Dort besuchte ich die Volksschule und anschließend die Oberschule bis zur Obersekunda.

Seit August 1944 wird mein Vater in Rumänien vermisst und ist später für tot erklärt worden. Ich selbst geriet nach 1945 in russischen Gewahrsam, aus dem ich 1950 entlassen wurde.

In München bestand ich nach zweijähriger Ausbildung 1952 die staatliche Prüfung als Chemotechniker. Anschließend arbeitete ich fünf Jahre in der Industrie, davon vier Jahre bei den Farbenfabriken Bayer Leverkusen und besuchte gleichzeitig das städtische Abendgymnasium in Köln, das ich im Herbst 1957 mit bestandenem Abitur verließ.

Am 1. November 1957 habe ich geheiratet.

Im Wintersemester 1957/58 begann ich an der Universität in München das Studium der Chemie. Dort legte ich im November 1959 die Diplomvorprüfung und im Oktober 1961 die Diplomhauptprüfung für Studierende der Chemie ab.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Hüttel im Institut für organische Chemie der Universität München begann ich mit meiner Diplomarbeit und erhielt im Oktober 1962 mein Diplom. Anschließend beschäftigte ich mich mit meiner Dissertationsarbeit.

